

Feldemissions-Untersuchungen an Iridium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hans-Friedhelm Kempin
aus
Hahnenklee (Harz)

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Feldemissions-Untersuchungen an Iridium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Hans-Friedhelm Kempin
aus
Hahnenklee (Harz)

1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Doz. Dr. J. Küppers

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.75

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Zeit von September 1972 bis Juli 1973 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover und von August 1973 bis April 1975 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Ertl, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse am Fortschritt der Experimente zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der Gruppe für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Herrn K. Klapper danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung einiger Experimente.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

1. Einleitung	1
2. Feldionenmikroskopie	
2.1 Einführung	4
2.2 Theoretische Grundlagen	
2.2.1 Feldionisation	5
2.2.2 Erzeugung hoher Feldstärken	8
2.2.3 Abbildung durch radiale Projektion	9
2.2.4 Feldionenstrom	13
2.2.5 Auflösungsvermögen	15
2.2.6 Felddesorption und Feldverdampfung	19
2.3 Experimentelles	
2.3.1 Aufbau eines Feldionenmikroskopes	23
2.3.2 Herstellung der Spitzen	25
2.4 Ergebnisse	27
3. Feldelektronenemission	
3.1 Theoretische Grundlagen	
3.1.1 Potentialverlauf an der Grenzfläche Metall/Vakuum	44
3.1.2 Strom-Spannungs Charakteristik (Fowler-Nordheim Gleichung)	45
3.1.3 Vergrößerung und Auflösungsvermögen	49
3.1.4 Bestimmung der Größe der emittierenden Fläche	50
3.1.5 Temperaturabhängigkeit der Feld- emission	52
3.1.6 Gesamtemissionsstrom-Spannungs- Kennlinien	53
3.1.7 Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption	54

3.2 Experimentelles	Seite
3.2.1 Aufbau der Apparatur	57
3.2.2 Durchführung der Messungen mit dem Feldelektronenmikroskop	59
3.3 Ergebnisse	61
4. Feldelektronenenergieverteilung	
4.1 Theoretische Grundlagen	
4.1.1 Einführung	74
4.1.2 Gesamtenergieverteilung bei reiner Oberfläche	74
4.1.3 Einfluß der Bandstruktur auf die Gesamtenergieverteilung bei reiner Oberfläche	81
4.1.4 Änderung der Gesamtenergieverteilung bei Adsorption	84
4.2 Experimentelles	
4.2.1 Der Gegenfeldanalysator	
4.2.1.a Prinzip des Gegenfeldanalysators	92
4.2.1.b Der van Oostrom Analysator	95
4.2.1.c Der Manipulator	97
4.2.1.d Elektrische Schaltung	100
4.3 Auswertung und Ergebnisse	103
5. Zusammenfassung	115
6. Literaturverzeichnis	118
7. Anhang	122

1. Einleitung

Vorgänge an Oberflächen von Festkörpern spielen eine entscheidende Rolle bei einer Reihe wichtiger Prozesse wie Adsorption, heterogene Katalyse, Korrosion etc. Der detaillierte Ablauf derartiger Reaktionen ist noch größtenteils ungeklärt, was in erster Linie auf die besonderen experimentellen wie auch theoretischen Schwierigkeiten bei der Behandlung derartiger Systeme zurückzuführen ist. Ultrahochvakuum-Bedingungen, die zur Präparation und Untersuchung atomar reiner Oberflächen eine unerläßliche Voraussetzung bilden, sind erst seit etwa 10 Jahren routinemäßig verfügbar. In diesem Zeitraum wurden zahlreiche Untersuchungsmethoden entwickelt, die auf dem Durchtritt niederenergetischer Elektronen durch die Grenzfläche Festkörper/Vakuum beruhen. Hierzu zählen insbesondere die Auger- und Photoelektronenspektroskopie, die Beugung langsamer Elektronen, sowie die Feldelektronen- und Feldionenemission.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, die die letztgenannte Gruppe von Verfahren vereinigt. Im einzelnen handelt es sich hierbei um:

1. Feldionen-Mikroskopie
2. Feldelektronen-Mikroskopie
3. Messungen von Strom-Spannungs-Kennlinien
 - a) Totalemission
 - b) Emission einzelner Flächenbereiche
("probe-hole"-Technik)
4. Energieanalyse feldemittierter Elektronen
(Feldemissions-Spektroskopie)

Als Untersuchungsobjekt wurde Iridium gewählt, einmal weil es als Übergangsmetall der 8. Nebengruppe des Periodensystems von besonderem Interesse in der heterogenen Katalyse ist und zum andern, weil bisher erst sehr wenige Messungen an Oberflächen dieses Metalls vorliegen.

Legt man an ein kaltes Metall oder einen Halbleiter ein elektrisches Feld von ca. 40 MV/cm an, so können Elektronen durch die Potentialbarriere an der Oberfläche hindurchtunneln, wie schon zu Beginn der Entwicklung der Quantenmechanik von Fowler und Nordheim ¹⁾ 1928 erkannt wurde. Um diese hohen Feldstärken mit leicht erreichbaren Spannungen zu erzielen, muß der Emitter die Form einer sehr feinen Spitze von einigen 100 Å Krümmungsradius haben. Erste systematische Untersuchungen zur Feldemission wurden Mitte der dreißiger Jahre durchgeführt ²⁾. Besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von E.W. Müller ³⁾. Seine Erfindung des Feldemissionsmikroskops im Jahre 1936 hat die weitere Entwicklung stark stimuliert.

Aus einer thermisch geglätteten und gereinigten Spitze durch Feldemission austretende Elektronen treffen auf einem Leuchtschirm auf und liefern so ein stark vergrößertes Bild der Spitzenoberfläche in nahezu stereographischer Projektion. Dunkle Gebiete sind solche mit niedriger Stromdichte, woraus auf hohe Austrittsarbeit und/oder großen lokalen Krümmungsradius geschlossen werden kann.

Viele Arbeiten über Feldemission beschränkten sich bis Anfang der sechziger Jahre auf die Interpretation der Feldemissionsbilder. Diese sind oft von hoher Symmetrie und großer Schönheit, jedoch ist die physikalische Signifikanz der Aussagen, die daraus abzuleiten sind, nicht sehr groß, da sich diese im wesentlichen auf die relativen Austrittsarbeiten und Krümmungsradien beschränken.

Ein Abbild der Spitzenoberfläche mit sehr viel besserem Auflösungsvermögen als bei der Feldelektronen- erhält man mit der Feldionen-Mikroskopie, die 1951 ebenfalls von E.W. Müller ⁴⁾ erfunden wurde. Diese Methode ist bekanntlich in der Lage, ein Abbild einzelner Oberflächenatome zu liefern.

Die Registrierung von Gesamtstrom-Spannungs-Kennlinien der Feldelektronenemission ermöglicht die Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Feldemissionsstromes von der Austrittsarbeit wird diese jedoch sehr stark zugunsten der Flächen mit der niedrigsten Austrittsarbeit gewichtet. Dieses Problem vermeidet man, wenn der Strom als Funktion der angelegten Spannung jeweils nur von ganz bestimmten kristallographisch homogenen Flächenbereichen mittels der "probe-hole"-Technik gemessen wird. Hierbei entsteht jedoch die experimentelle Schwierigkeit, daß wegen des kleinen Beitrags der dunklen Flächen zur Gesamtemission sehr kleine Ströme gemessen werden müssen.

Die interessantesten Ergebnisse sind zu erwarten, wenn man die Feldemission als spektroskopische Methode verwendet, also eine Energieanalyse der feldemittierten Elektronen durchführt. Diese Methode bereitet große experimentelle Schwierigkeiten, da ein sinnvoller Einsatz ein extrem gutes Auflösungsvermögen des Analysators erfordert, und da die zu analysierenden Ströme sehr klein sind.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen der hier skizzierten Verfahren dargestellt und so dann der Aufbau der erforderlichen Apparaturen sowie die Durchführung der Versuche und die gewonnenen Ergebnisse beschrieben und diskutiert.

2. Feldionenmikroskopie

2.1 Einführung

Das Feldionenmikroskop wurde von E.W. Müller Anfang der fünfziger Jahre entwickelt. Es besteht aus einem Glaskolben, der die in Abb. 2.1. gezeigte Form hat. Im Kolben befindet sich eine sehr feine Spitze mit einem Krümmungsradius von etwa $500 \text{ \AA}$ bis $1000 \text{ \AA}$, die gekühlt wird. Zwischen der Spitze und dem Leuchtschirm wird eine hohe Spannung angelegt, der Leuchtschirm ist üblicherweise geerdet.

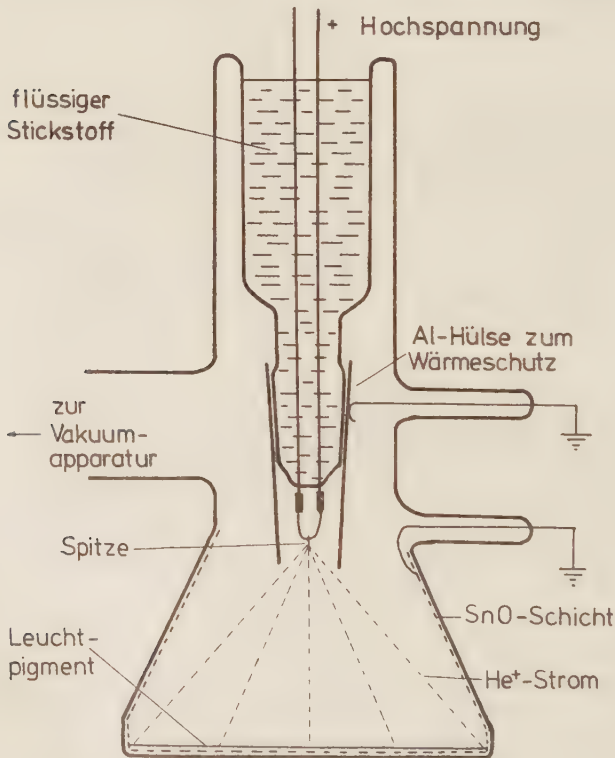


Abb. 2.1. Mikroskopröhre für Feldionenmikroskopie

Die Spitze stellt die Anode dar. An der Spitze herrscht eine sehr hohe elektrische Feldstärke. Der Glaskolben ist mit einem Druck von einigen 10^{-3} Torr Helium gefüllt. Die Heliumatome werden sehr dicht an der Spitzenoberfläche ionisiert. Die positiven Heliumionen werden sodann im elektrischen Feld beschleunigt, treffen auf dem Leuchtschirm auf und liefern hier ein sehr stark vergrößertes Bild der Spitzenoberfläche. Das Auflösungsvermögen ist so gut, daß einzelne Atome zu sehen sind.

Diese im Prinzip sehr einfache Anordnung stellt das am stärksten vergrößernde und am besten auflösende Mikroskop dar, das gegenwärtig existiert. Seine Anwendung ist jedoch auf die Untersuchung von Metallen beschränkt. Bisher konnten die in Abb. 2.2. schraffierten Elemente des Periodensystems mit dieser Methode erfolgreich untersucht werden.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd

Abb. 2.2. Die schraffierten Elemente wurden im Feldionenmikroskop sichtbar gemacht

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Feldionisation

In Abb. 2.3.a ist das Potential für ein Elektron in einem freien Atom dargestellt. Durch den Einfluß eines elektrischen Feldes wird dieses Potential, wie ebenfalls in Abb. 2.3.a gezeigt wird, verändert. Ist die elektrische

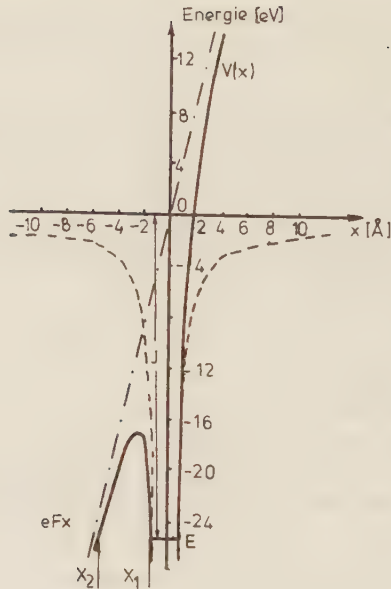


Abb. 2.3.a Potentialverlauf für ein Elektron eines Heliumatoms, ---- das Coulombpotential $-\frac{Ze^2}{x}$ mit $Z=1$, — das Potential in Anwesenheit eines äußeren Feldes von $4,5 \text{ V/\AA}$, I ist die Ionisationsenergie von Helium

Feldstärke groß genug, so kann das Elektron durch die Potentialbarriere hindurchtunneln und das Atom ionisiert werden, d.h. das neutrale Atom hat nur eine endliche Lebensdauer. Dieser als Feldionisation bezeichnete Vorgang wurde 1928 von Oppenheimer ⁵⁾ quantenmechanisch berechnet. Für die Durchlässigkeit einer eindimensionalen Potentialbarriere erhält man aus der Lösung der Schrödingergleichung mit Hilfe der WKB-Näherung ⁶⁾

$$D(E, V(x)) = \exp \left\{ - \frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [V(x) - E]^{1/2} dx \right\} \quad (2.1)$$

Hierin bedeutet $V(x)$ die potentielle und E die kinetische Energie des Elektrons, m ist die Elektronenmasse, $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch 2π . Die Integrationsgrenzen x_1 und x_2 sind die klassischen Umkehrpunkte. Die Durchlässigkeit der Potentialbarriere ist erst bei Feldstärken von einigen 100 MV/cm groß genug, um einen messbaren Effekt hervorzurufen.

Herrscht die hohe elektrische Feldstärke an einer Metalloberfläche, so wird der Potentialwall bei Annäherung des Atoms an das Metall ständig dünner, und bei genügend kleiner Distanz zwischen Atom und Metalloberfläche kann ein Elektron vom Atom in das Metall hineintunneln. (Abb. 2.3.b)

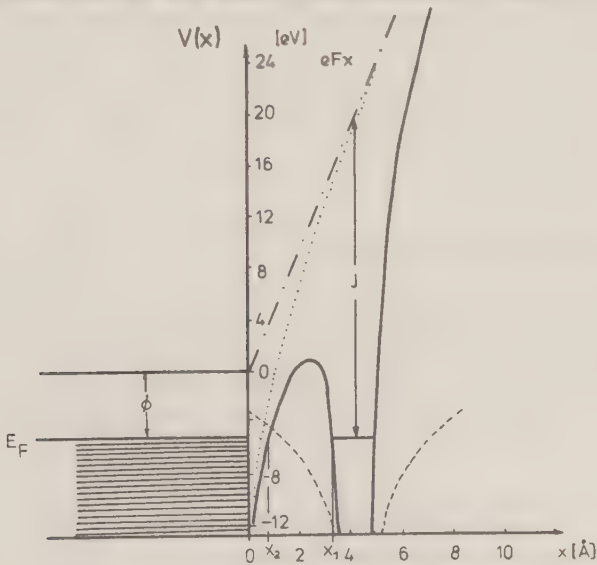


Abb. 2.3.b Potentialverlauf für Feldionisation von Helium an einer Metalloberfläche mit $\phi = 5,0$ eV,
 - - - Potential des angelegten Feldes eFx ,
 Überlagerung von Bildkraftpotential und
 äußerem Feld, ---- Coulombpotential,
 ——— effektives Potential

Durch das Bildkraftpotential $-e^2/4x$ an der Oberfläche des Metalls wird der Potentialwall zusätzlich zum angelegten Feld in der Höhe verringert und schmaler. Da die Energieniveaus im Metall bis zum Fermi-niveau besetzt sind, kann das Atom jedoch nur dann ionisiert werden, wenn sein Grundzustand oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Daher ist die Feldionisation nicht mehr möglich, wenn eine bestimmte kritische Entfernung x_c unterschritten wird. Für diese Entfernung gilt:

$$x_c = \frac{I - \phi}{eF} \quad (2.2)$$

I ist die Ionisationsenergie des Teilchens, ϕ die Austrittsarbeit des Metalls, e die Elementarladung und F die elektrische Feldstärke.

Führt man die Feldionisation unter den Bedingungen durch, wie sie für die Feldionenmikroskopie mit Helium typisch sind, so ergibt sich mit $I = 24,5$ eV, $\phi = 5,0$ eV und $F = 450$ MV/cm, daß $x_c = 4,3$ Å ist.

2.2.2 Erzeugung hoher Feldstärken

Feldstärken von einigen 100 MV/cm lassen sich mit Spannungen von einigen 10 kV, wie sie noch leicht zu handhaben sind, nur an sehr stark gekrümmten Flächen erzielen. Zwischen den beiden Platten eines Kugelkondensators herrscht am Ort r die Feldstärke

$$F(r) = \frac{U}{r^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right)} \quad (2.3)$$

wobei U die zwischen den Platten angelegte Spannung, r_0 der Radius der inneren und R der der äußeren Platte ist. Gilt $R \gg r_0$, so geht (2.3) für $r \approx r_0$ über in:

$$F(r_0) = \frac{U}{K r_0} \quad (2.4)$$

Der Faktor κ berücksichtigt, daß bei der Feldionenmikroskopie die innere Kugel nicht frei im Raum schwebt, sondern das Ende einer sehr feinen Spitze darstellt. In der Feldionenmikroskopie hat κ Werte von 4 bis 8. Soll $F(r_0)$ bei einer Spannung von 10 kV 450 MV/cm betragen, so muß r_0 in der Größenordnung von 500 Å liegen. Derartig feine Spitzen lassen sich durch elektrolytisches Ätzen herstellen.

2.2.3 Abbildung durch radiale Projektion

Die an der Spitzenoberfläche gebildeten Ionen werden im elektrischen Feld radial beschleunigt und treffen auf dem Leuchtschirm auf. Man erhält ein durch radiale Projektion entstandenes stark vergrößertes Bild der Spitzenoberfläche. Für die Vergrößerung erhält man aus der geometrischen Anordnung

$$V = \frac{R}{\beta r_s} \quad (2.5)$$

R ist der Abstand von der Spitze bis zum Leuchtschirm, r_s ist der Radius der Spitze und β ein Faktor, der berücksichtigt, daß die Projektion nicht streng radial erfolgt. Für das Projektionszentrum ist $\beta \approx 1,5$. Der Wert nimmt zum Schenkel der Spitze zu. Beträgt der Abstand von der Spitze bis zum Leuchtschirm 10 cm, so erhält man eine ca. 10^6 fache Vergrößerung bei einem Spitzenradius von 500 Å.

Wegen des Einflusses der Spitzenhalterung und des Schenkels der Spitze ist das Feld nicht überall radial. Daher wandert das Projektionszentrum vom Krümmungsmittelpunkt der Spitze die Spitzenachse entlang (Abb. 2.4.), und man erhält ein Bild, dessen Vergrößerung von innen nach außen abnimmt. Diese Kompression der Vergrößerung erschwert die quantitative Auswertung von feldionenmikroskopischen Aufnahmen; eine exakte Bestimmung der Gitterparameter ist daher z. Bsp. nicht möglich.

bedeutet, daß die entsprechende Ebene senkrecht zur Längsachse der Spitze steht. Da die Spitzen aus dünnen,gezogenen Drähten hergestellt werden, ist dies gewöhnlich für eine ganz bestimmte Ebene der Fall. Bei Iridiumdrähten ist dies meist die (001) Ebene, bei Wolframdrähten die (110) Ebene.

In Abb. 2.5. ist die stereographische Projektion eines fcc-Kristalls in (001) Orientierung dargestellt. An der Oberfläche einer Spitze liegen Flächen mit verschiedenen Miller-Indizes vor. Die Verhältnisse macht man sich am einfachsten mit Hilfe eines Modells klar, wie es Abb. 2.6. zeigt. ⁸⁾

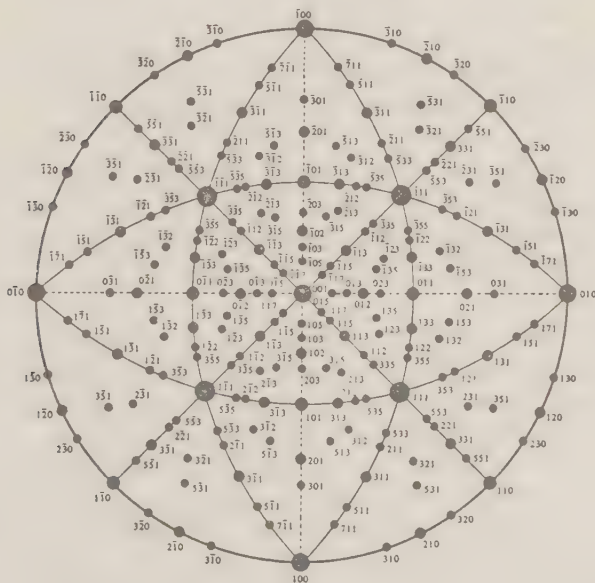


Abb. 2.5. Stereographische Projektion eines fcc-Kristalls in (001) Orientierung ⁷⁾

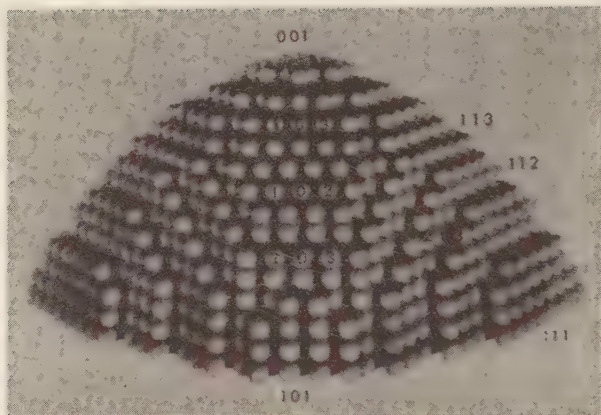


Abb. 2.6. Modell einer Spitze eines kubisch flächenzentrierten Kristalls in (001) Orientierung ⁸⁾

Es entstehen Flächen, die kreisförmig begrenzt sind und viele Stufen enthalten. Das Modell entspricht einer Spitze mit einem extrem kleinen Krümmungsradius von nur 27 Å, wie er experimentell nicht zu verwirklichen ist.

Bei Krümmungsradien von einigen 100 Å ist die Oberfläche der Spitze verhältnismäßig glatt, und es sind auch höher indizierte Flächen vorhanden; die niedriger indizierten Flächen besitzen relativ große Ausdehnung. Nach einem Kriterium von E.W. Müller ⁹⁾ kann eine bestimmte Fläche dann als vorhanden betrachtet werden, wenn die für die entsprechende Fläche charakteristische Anordnung der Atome sich längs einer Geraden, die die Ebene in beliebiger Richtung schneidet, mindestens zweimal wiederholt. In Abb. 2.7. ist der Zusammenhang zwischen dem minimalen Spitzenradius und dem Auftreten einer bestimmten Netz-

ebene aufgetragen. Die Größe der verschiedenen Flächen, die auf einer bestimmten Spitze vorhanden sind, ist ungefähr proportional der Oberflächenatomdichte, die für kubisch flächenzentrierte Kristalle für die $\{111\}$ Ebenen am größten ist, und dann in der Reihenfolge $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{11\bar{2}\}$ abnimmt. In Abb. 2.5. sind die Durchmesser der schwarzen Kreise proportional zu den zu erwartenden Ausdehnungen der betreffenden Flächenbereiche gezeichnet.

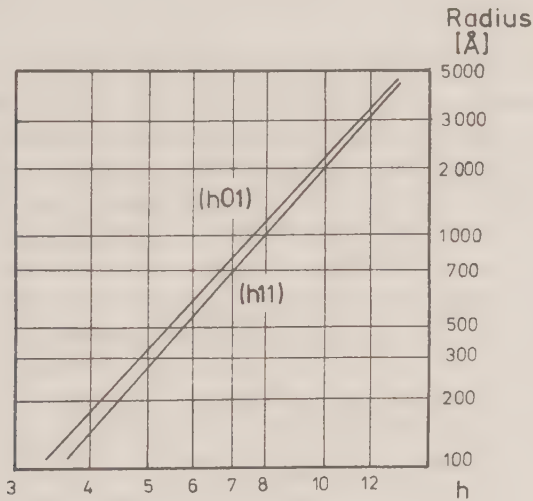


Abb. 2.7. Minimaler Spitzenradius, der nach dem E.W. Müller Kriterium zum Auftreten der Fläche mit den Miller-Indizes $(h01)$ oder $(h11)$ bei einem fcc-Kristall erforderlich ist. ⁹⁾

2.2.4 Feldionenstrom

Die in Spitzennähe gelangenden Atome werden ionisiert und fliegen als positive Ionen auf den Leuchtschirm zu. Der Ionenstrom ist um den Faktor 10 bis 20 größer, als aus der nach der kinetischen Gastheorie berechneten Flächenstoßra-

te zu erwarten wäre. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß ein Teilchen mit der Polarisierbarkeit α und dem permanenten Dipolmoment μ an einem Ort mit der Feldstärke F die potentielle Energie

$$V(r) = -\mu F(r) - \frac{1}{2} \alpha F(r)^2 \quad (2.6)$$

hat. Für Helium ohne permanentes Dipolmoment mit einer Polarisierbarkeit von $2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ beträgt bei einer Feldstärke von 450 MV/cm die Polarisationsenergie $2,25 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$.

Dieses Potentialgefälle hat aufgrund des Boltzmannschen Energiesatzes eine enorme Drucksteigerung unmittelbar an der Spitzenoberfläche um den Faktor $2 \cdot 10^2$ zur Folge. Zusätzlich wird die Teilchenkonzentration in Spitzennähe noch durch Kühlung erhöht. Es treffen demnach pro Oberflächenatom, wenn ein in der Mikroskopröhre gemessener Druck von einigen 10^{-3} Torr herrscht, etwa 10^5 bis 10^6 Heliumatome pro Sekunde auf. Hieraus resultiert ein Strom von etwa 10^{-14} A pro abgebildetem Oberflächenatom.

Nicht alle auf die Spitze zufliegenden Heliumatome werden beim ersten Durchgang durch das Gebiet maximaler Feldstärke ionisiert. In Abb. 2.8. ist nach Müller und Bahadur ¹⁰⁾ die Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes von der Spitzenoberfläche aufgetragen. Der steile Anstieg unmittelbar vor Erreichen der kritischen Entfernung x_c ist auf die Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch das Bildkraftpotential zurückzuführen. Die Ionen stammen, wie Energieverteilungsmessungen bestätigen, im wesentlichen aus einem Bereich, der sehr dicht an der kritischen Entfernung liegt.

Um maximale Bildhelligkeit zu erzielen, wird der Druck in der Mikroskopröhre so hoch eingestellt, daß eine Gasentladung gerade noch nicht entsteht. Allerdings ist bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ Torr der Zusammenstoß von Helium-

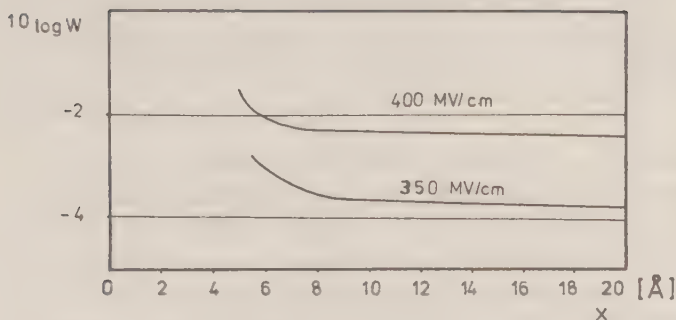


Abb. 2.8. Ionisationswahrscheinlichkeit W für Helium als Funktion des Abstandes zur Oberfläche; Parameter ist die Feldstärke an der Oberfläche ¹⁰⁾.

atomen mit Heliumionen schon so häufig, daß etwa die Hälfte der Ionen auf dem Weg zum Leuchtschirm durch "charge-transfer" entladen wird. Da die Ionen innerhalb eines sehr kleinen Abstandes von der Spitze ihre maximale kinetische Energie erreichen, fliegen die so entladenen Heliumionen ohne Richtungsänderung und ohne Energieverlust (d.h. im Vergleich zu nicht entladenen Ionen) weiter. Die durch charge-transfer entstandenen Sekundärionen treffen mit sehr geringer Energie auf dem Leuchtschirm auf und tragen höchstens zur Untergrundhelligkeit bei.

2.2.5 Auflösungsvermögen

Die Heliumatome, die auf die Spitze zufliegen, und beim Durchqueren der Zone maximaler Feldstärke nicht ionisiert wurden, treffen wegen des Gewinns an Polarisationsenergie mit einer kinetischen Energie, die erheblich größer als die thermische Energie ist, auf die Spitzenoberfläche auf. Sie akkommodieren dort und geben einen Teil ihrer Energie

an das Metall ab; eventuell erfolgt die Akkommodation auch über adsorbiertes Helium. Dann desorbieren die Teilchen wieder. Die Richtungsabhängigkeit der desorbierenden Heliumatome folgt näherungsweise einem $\cos \psi$ Gesetz, wobei ψ der Winkel zwischen der Flächennormalen und der Bewegungsrichtung der desorbierenden Teilchen ist.

Die Zone maximaler Ionisationswahrscheinlichkeit kann also von den Teilchen schräg durchflogen werden. Wird ein solches Teilchen ionisiert, so hat es eine tangentielle Geschwindigkeitskomponente, die größer sein kann, als aus der thermischen Geschwindigkeitsverteilung resultiert. Von der Größe dieser Komponente ist jedoch das Auflösungsvermögen abhängig, denn je größer die tangentielle Geschwindigkeitskomponente von Ionen ist, die von einem bestimmten Ort stammen, desto größer ist das Bildscheibchen, das auf dem Leuchtschirm entsteht.

Man muß also danach trachten, die tangentielle Geschwindigkeitskomponente möglichst klein zu machen. Aus diesem Grund wird die Spitze gekühlt. Da die Polarisationsenergie die thermische Energie bei weitem überschreitet, hat es keinen Sinn, die gesamte Mikroskopröhre zu kühlen. Man muß statt dessen versuchen, dem Teilchen bei der Akkommodation so viel Energie wie möglich zu entziehen.

Wird das Teilchen auch beim zweiten Durchgang durch die Zone großer Ionisationswahrscheinlichkeit nicht ionisiert, dann kehrt es nach einer gewissen Flugstrecke um, da es nicht mehr genügend Energie hat, um das Minimum des Polarisationspotentials zu verlassen. Das Teilchen durchquert dann zum dritten Mal das Gebiet größter Ionisationswahrscheinlichkeit kurz vor der kritischen Entfernung x_c und der beschriebene Vorgang beginnt von neuem.

Teilchen, die nicht ionisiert wurden, diffundieren über den

Schenkel der Spitze in Gebiete niedriger Feldstärke, wo sie wieder in den Gasraum weit weg von der Spitze gelangen können. Die auf die Spitze auftreffenden und dort akkommodierenden Heliumatome führen also eine hüpfende Bewegung aus. Der Vorgang ist in Abb. 2.9. schematisch dargestellt.

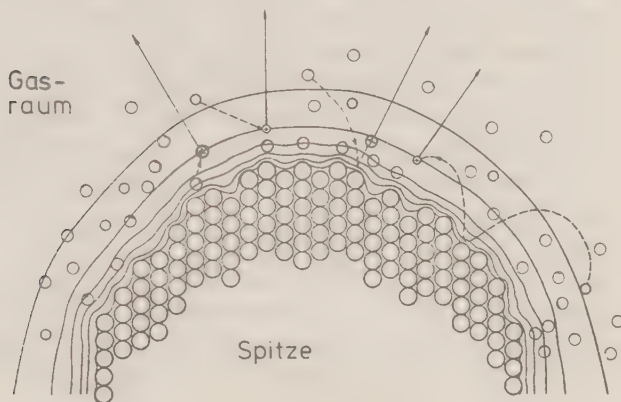


Abb. 2.9. Schematische Darstellung der bei Feldionisation an einer Spitze ablaufenden Vorgänge

Außer durch die tangentielle Geschwindigkeitskomponente der Heliumionen ist das Auflösungsvermögen durch die Unschärferelation begrenzt, da die möglichst exakte Lokalisierung des Ortes, an dem das Teilchen ionisiert wird, eine Unbestimmtheit im Impuls zur Folge hat und hierdurch die Geschwindigkeit in tangentialer Richtung vergrößert werden kann. Eine Berücksichtigung der genannten Effekte führt zu folgender Beziehung für das Auflösungsvermögen δ , worunter der minimale Abstand zweier Punkte zu verstehen ist, die im Feldionenmikroskop gerade noch getrennt wahrgenommen werden können. ¹¹⁾

$$\delta = \left\{ \delta_0^2 + 4\hbar \left(\frac{r\beta^2}{2\kappa eMF} \right)^{1/2} + 16\beta \left(\frac{rkT}{\kappa eF} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.7)$$

δ_0 berücksichtigt, daß der Ort, wo die Teilchen ionisiert werden, nicht genau festlegbar ist. Der zweite Summand beruht auf dem Einfluß der Heisenbergschen Unschärferelation und der dritte auf der tangentialen Geschwindigkeitskomponente nach Akkommodation auf die Temperatur der Spitze.

β wurde in Gleichung (2.5), K in (2.4) definiert, e ist die Elementarladung, F die Feldstärke an der Spitzensoberfläche, M die Atommasse des zur Abbildung benutzten Gases und k die Boltzmannkonstante, r ist der Spitzenradius und T ihre Temperatur.

In Abb. 2.10. ist das nach Gleichung (2.7) berechnete Auflösungsvermögen als Funktion des Spitzenradius für eine Spitzentemperatur von 78 K einmal bei vollständiger Akkommodation sowie für den Fall aufgetragen, daß keine Akkommodation stattfindet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Auflösungsvermögen des Feldionenmikroskopes so gut ist, weil die de-Broglie Wellenlänge für Heliumatome sehr klein ist und Beugungseffekte sich kaum bemerkbar machen, und weil wegen der großen Spannungsdifferenz zwischen Spitze und Leuchtschirm die Teilchen eine sehr große Geschwindigkeit in radialer Richtung bekommen, während die Geschwindigkeit in tangentialer Richtung durch Kühlen sehr klein gehalten werden kann.

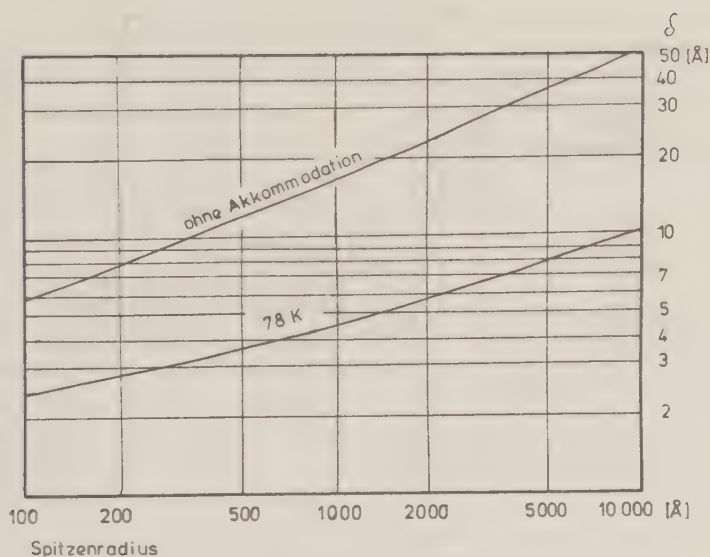


Abb. 2.10. Auflösungsvermögen des Feldionenmikroskops als Funktion des Spitzenradius

2.2.6 Felddesorption und Feldverdampfung

Die sehr hohe elektrische Feldstärke an der Oberfläche übt einen Einfluß auf adsorbierte Teilchen und die Metallatome selbst aus. Die Verhältnisse seien zunächst für das Adsorbat anhand graphischer Darstellungen verdeutlicht.⁷⁾

Abb. 2.11.a zeigt den Potentialverlauf ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes. Die Energie für ein nicht geladenes und ein positiv ionisiertes Adsorbat unterscheiden sich in großer Entfernung von der Metalloberfläche um die Ionisationsenergie vermindert um die Austrittsarbeit.

Wird ein relativ schwaches Feld von 2 V/Å angelegt, ändert sich der Potentialverlauf für das neutrale Adsorbat nur wenig. Der Potentialverlauf für ein positiv ionisiertes Teilchen wird jedoch stark verändert (Abb. 2.11.b).

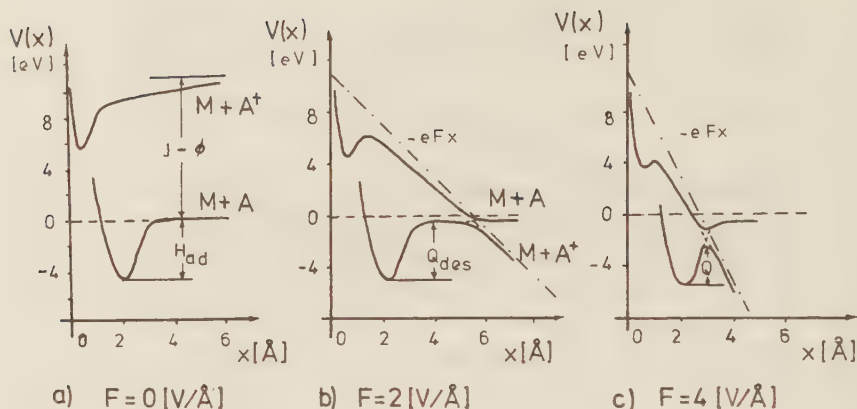


Abb. 2.11. Potentialverlauf für adsorbierte Teilchen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken 7)

Bei hinreichend großer Entfernung vom Adsorbens ist die Energie für A^+ geringer als für A . Damit das adsorbierte Teilchen desorbieren kann, muß ihm fast die gesamte Adsorptionsenergie zugeführt werden. Eine Ionisierung nach Desorption ist nicht sehr wahrscheinlich, da das Elektron durch eine breite Potentialbarriere hindurchtunneln müßte.

Wird die elektrische Feldstärke auf 4 V/Å erhöht, ändert sich der Potentialverlauf im oberflächennahen Bereich drastisch (Abb. 2.11.c). Zur Desorption ist jetzt nur noch eine kleine Aktivierungsenergie notwendig; die Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Elektron des desorbierenden Teilchens ist wesentlich größer, so daß positive Ionen entstehen.

Den beschriebenen Vorgang bezeichnet man als Felddesorption. Dieses Verfahren stellt eine ideale Methode zur Reinigung

von Oberflächen bei der Feldionenmikroskopie dar. Es wird verständlich, daß adsorbierte Teilchen im Feldionenmikroskop nur dann sichtbar gemacht werden können, wenn ihre Adsorptionsenergie sehr hoch ist. Die Aktivierungsenergie für die Desorption wird durch die thermische Energie des Spitzenmaterials oder durch auf die Spitze auftreffende nicht ionisierte Gasatome mit ihrer hohen Polarisationsenergie aufgebracht.

Wird die elektrische Feldstärke genügend erhöht, kann das Oberflächenpotential derart stark verändert werden, daß Atome des Spitzenmaterials in Form von positiven Ionen desorbieren. Diesen Vorgang nennt man Feldverdampfung. Die für die Feldverdampfung erforderlichen Feldstärken lassen sich aus einer Betrachtung der Energiebilanz abschätzen (Abb.2.12.). Ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes müßte, um ein Metallatom in Form eines n -fach geladenen

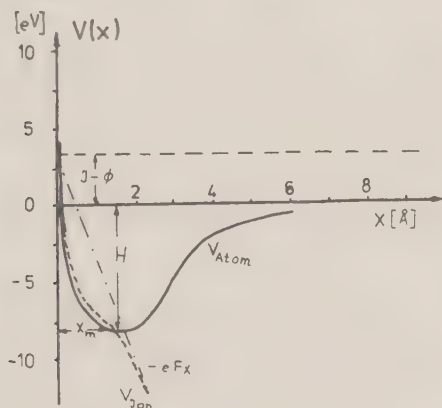


Abb. 2.12. Potentialverlauf an einer Metalloberfläche bei Feldverdampfung ⁷⁾

Ions von der Oberfläche zu entfernen, die Energie

$$Q_0 = H + I_n - n\phi \quad (2.8)$$

aufgebracht werden. H ist die Sublimationswärme des Metalls, I_n die Ionisationsenergie für n -fache Ionisierung und ϕ die Austrittsarbeit. Bei Anwesenheit eines Feldes muß nur die Aktivierungsenergie

$$Q = H + I_n - n\phi - \frac{ne^2}{4x_m} - neFx_m \quad (2.9)$$

aufgebracht werden, damit das Teilchen feldverdampfen kann. Sie ist um das Bildkraftpotential $ne^2/4x_m$ und das Potential $neFx_m$ geringer als Q_0 . x_m ist der Abstand des Maximums der Potentialbarriere, des sogenannten Schottky-Sattels, von der Oberfläche. Dieses Maximum liegt sehr dicht vor der Oberfläche, so dicht, daß Zweifel bestehen, ob das Bildkraftmodell überhaupt noch sinnvoll ist. Dies scheint jedoch der Fall zu sein, da gemessene und berechnete Werte für die Feldverdampfung befriedigend übereinstimmen.¹²⁾

Da Q klein im Vergleich zu den übrigen in Gleichung (2.9) stehenden Größen ist, kann es näherungsweise Null gesetzt werden. Für x_m wird der Atomradius des betreffenden Metalls eingesetzt. Man erhält

$$F_n = \frac{H + I_n - n\phi - \frac{3,6 n^2}{x_m}}{nx_m} \left[\frac{V}{\text{\AA}} \right] \quad (2.10)$$

Für Iridium mit $H = 6,5$ eV, $\phi = 5,0$ eV, sowie $x_m = 1,27$ Å und $I_1 = 9,0$ eV erhält man eine Feldstärke für die Feldverdampfung von einfach ionisierten Teilchen von $F_1 = 6,1$ V/Å. Die Ionisationsenergie für den Übergang von Ir in Ir^{2+} beträgt 27,6 eV. Mit diesem Wert erhält man $F_2 = 5,0$ V/Å. Aufgrund dieser Ergebnisse ist also zu erwarten, daß Ir als zweifach positives Ion feldverdampft. Massenspektrometrische Untersuchungen von feldverdampften Iridiumionen von Brenner und McKinney¹³⁾ weisen Ir^{2+} und Ir^{3+} nach. Ir^{2+} tritt danach um sechs- bis siebenmal häufiger auf

als Ir^{3+} .

Aufgrund des an der Oberfläche herrschenden elektrischen Feldes wirkt eine Zugspannung von ⁶⁶⁾

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{F}{300} \right)^2 [\text{dyn/cm}^2], \quad (2.11)$$

also etwa 10^{11} dyn/cm^2 bei einer Feldstärke von $4,5 \text{ V/\AA}$, wie sie bei der Abbildung mit Heliumionen herrscht. Diese enormen mechanischen Kräfte, die auf die Spitze einwirken, führen häufig zur Zerstörung der Spitze und gestatten nur die Abbildung von hochschmelzenden Metallen mit Helium.

2.3 Experimentelles

2.3.1 Aufbau eines Feldionenmikroskopes

Ein Glaskolben der in Abb. 2.1. gezeigten Form mit ebenem Leuchtschirm wurde durch Verdampfen von SnCl_4 in einem Ofen bei 250°C mit einer leitenden und durchsichtigen Schicht von SnO versehen. Teile, die nicht bedampft werden sollten, wurden durch Aufstreichen einer Graphitsuspension (Hydrokollag der Firma Riedel) abgedeckt. Der Leuchtschirm muß völlig plan sein, da wegen der äußerst geringen Intensität des Feldionenbildes zur Photographie Linsen mit großer Apertur und entsprechend kleiner Schärfentiefe verwendet werden müssen. Die aus mit Mangan aktiviertem Zinksilikat bestehende Leuchtsubstanz (Leuchtpigment ZS Super der Firma Riedel) wurde durch Aufstäuben aufgetragen. Dieses Leuchtpigment zeichnet sich durch lange Lebensdauer und UHV-Verträglichkeit aus. Details dieser beiden Verfahren wurden bereits ausführlich in der Diplomarbeit ⁶⁷⁾ beschrieben. Die Stromdurchführungen bestehen aus Molybdändraht von 1 mm Durchmesser. Die spiralförmige Halterung für die Spitze wurde aus Mo-Draht von $0,3 \text{ mm}$ gefertigt. Die dem Schutz der Spitze gegen Wärmestrahlung dienende kegelförmige Aluminiumhülse wurde aus einem massiven Alu-

miniumstab auf der Drehbank hergestellt.

Die Röhre wurde über einen Flansch an einer Ultrahochvakuumapparatur befestigt. Das UHV wurde von einer Ionengetterpumpe mit 50 l/sec Pumpgeschwindigkeit erzeugt und aufrechterhalten. Das zum Starten der Getterpumpe notwendige Vorvakuum von ca. 10^{-3} Torr wurde von einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sorptionspumpe erzeugt. Außerdem war in der UHV-Kammer noch eine Titansublimationspumpe vorhanden. Über kommerzielle Leckventile konnten verschiedene hochreine Gase in die Apparatur eingelassen werden. Da das Leckventil gegenüber Helium nicht völlig abdichtete, wurde zusätzlich ein Quarzglasventil vor das Leckventil geschaltet. Das gesamte UHV-System war bis ca. 250 C ausheizbar. Das erreichbare Endvakuum lag im oberen 10^{-11} Torr Bereich. Der Druck wurde mit einem

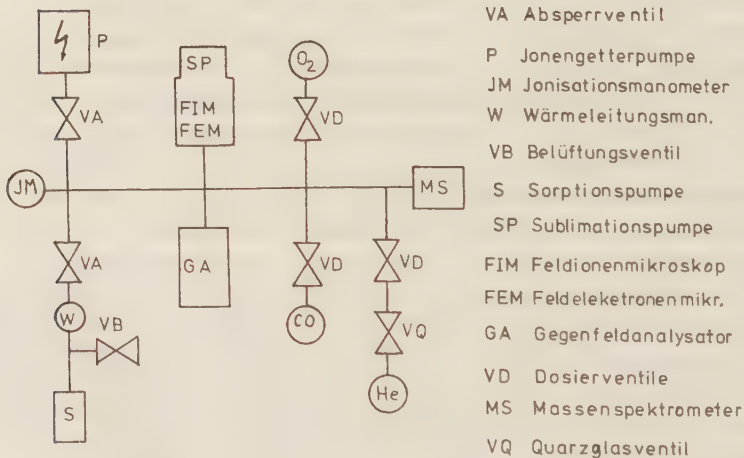


Abb. 2.13. Schematische Darstellung der UHV-Apparatur

Bayard-Alpert Ionisationsmanometer gemessen. Dieses UHV-System wurde auch für die in Teil 3 beschriebene Feldelektronenemissionsmikroskopie sowie für die in Teil 4 behandelte Energieanalyse der Feldelektronen verwendet. Eine schematische Darstellung des Systems zeigt die Abb. 2.13.

Um eine in der Mikroskopröhre befindliche Spitze auszuwechseln, mußte das Dewar am oberen Ende abgesprengt und wieder angeschmolzen werden. Da sich an der Außenwand des Dewars Kondenswasser abschied, wurde zur Vermeidung von Kriechströmen diese mit einem warmen Luftstrom getrocknet. Als Spannungsquelle diente ein 30 kV Gleichspannungsnetzgerät (Heinzinger 30 000 - 1), das durch eine hochohmige Widerstandskette von $3 \cdot 10^8 \Omega$ vor Überlastung durch Entladung in der Röhre geschützt war.

2.3.2 Herstellung der Spitzen

Aus 0,15 mm starkem Wolframdraht wurden u-förmige Halterungen gebogen, auf die durch Punktschweißen ein ca. 5 mm langes Iridiumdrähtchen befestigt wurde. Der Iridiumdraht hatte 0,05 mm Durchmesser und eine Reinheit von mehr als 99,8 % (Leico Industries, Inc., N.Y.). Die Herstellung der Spitzen erfolgte durch elektrolytisches Ätzen mit Wechselstrom (Netzfrequenz) in einer Salzschmelze, die aus 50 % KOH, 40 % NaNO_3 und 10 % NaCl bestand. Die Spannung betrug ca. 2 bis 3 V, der Strom lag zwischen 300 mA und 50 mA. Der Ätzvorgang wurde durch Beobachtung des fließenden Stromes kontrolliert. Nach dem Ätzen wurde die Güte der Spitze durch Beobachtung mit einem optischen Mikroskop beurteilt. Nur etwa 30% der frisch geätzten Spitzen waren zum Einbau in das Feldionenmikroskop geeignet, der Rest hatte nicht die allmählich spitz zulaufende Form, wie sie in Abb. 2.14. zu sehen ist. Abb. 2.15 zeigt eine frisch geätzte Spitze bei 42 000facher Vergrößerung.

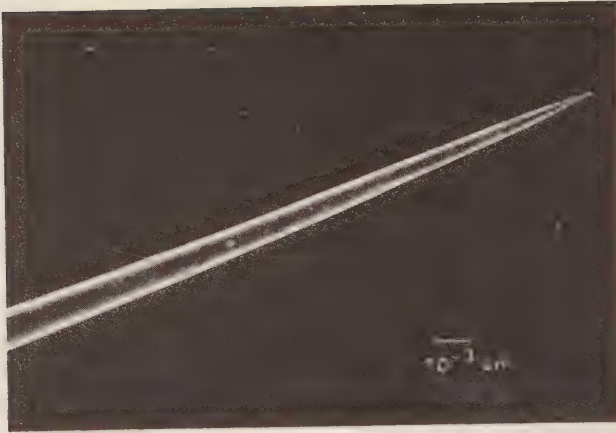


Abb. 2.14. Mit dem Elektronenrastermikroskop aufgenommenes Bild einer frisch geätzten Iridiumspitze bei 660facher Vergrößerung

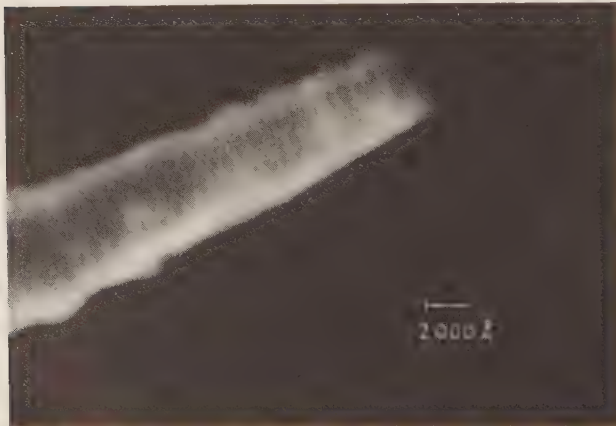


Abb. 2.15. Mit 42 000facher Vergrößerung gemachtes Bild der obigen Spitze

Die Spitze wurde in das Feldionenmikroskop eingebaut und dieses nach evakuieren mit einem Druck von ca. $2-3 \cdot 10^{-3}$ Torr Helium gefüllt. Zwar sind für die Feldionenmikroskopie keine extremen UHV-Bedingungen erforderlich, jedoch darf der Partialdruck von Gasen mit hohem Dipolmoment, insbesondere Wasser, nicht zu hoch sein (bei $H_2O < 10^{-10}$ Torr), da sonst wegen der großen Polarisationsenergie (Gleichung (2.6)) Wasser auf der Spitze kondensiert und die Feldionisation durch die hohe Wasserkonzentration behindert wird. Daher ist gelegentliches Ausheizen der Apparatur, vor allem nach längerer Belüftung, erforderlich. Die frisch geätzten Spitzen wurden durch Feldverdampfung in die sogenannte feldverdampfte Endform überführt. Wegen der enormen mechanischen Belastung der Spitze wurden hierbei etwa $2/3$ der in das Feldionenmikroskop eingebauten Spitzen zerstört.

2.4 Ergebnisse

Abb. 2.16. zeigt das mit dem Feldionenmikroskop gemachte Bild einer Iridiumspitze in der feldverdampften Endform. Diese ist das Ergebnis einer verwickelten dynamischen Gleichgewichtseinstellung. Die Feldverdampfung beginnt an den Stellen, wo die frisch geätzte Spitze starke Vorsprünge besitzt, da hier eine lokale Felderhöhung stattfindet. Hierdurch werden grobe Unebenheiten beseitigt. Im weiteren Verlauf nimmt die Spitze eine solche Form an, daß die elektrische Feldstärke an Stellen kleiner Bindungsenergie niedriger ist, als an Orten hoher Bindungsenergie, so daß eine gleichmäßige Abtragung des Spitzenmaterials erfolgt.

Es bilden sich auch zahlreiche sehr hoch indizierte Flächen aus, die mit anderen Methoden als der Feldverdampfung nicht hergestellt werden können, da sie nicht sehr stabil sind. Man sieht, daß bereits bei Kühlen mit flüssigem Stickstoff atomares Auflösungsvermögen erreichbar ist. Eine weitere Verbesserung wäre durch die Verwendung von



Abb. 2.16. Mit dem Feldionenmikroskop gemachte Aufnahme einer Iridiumspitze in (111) Orientierung, mittlerer Krümmungsradius $\sim 470 \text{ \AA}$, Vergrößerung etwa $1,1 \cdot 10^6$, aufgenommen bei 78 K, $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ Heliumdruck, 12,6 kV Anodenspannung, 20 Minuten Belichtungszeit

flüssigem Helium zu erzielen.

Die Aufnahme wurde, wie auch alle anderen Feldionenmikroskop-Fotos, bei der Spannung gemacht, bei der das Bild maximale Helligkeit bei optimaler Auflösung atomarer Einzelheiten hatte (sog. "best image voltage", BIV). Ist die angelegte Spannung zu niedrig, hat man nur ein sehr lichtschwaches Bild, da keine nennenswerte Feldionisation stattfindet. Bei sehr hoher Feldstärke kann auch zwischen zwei Atomen die Ionisationswahrscheinlichkeit so groß sein, daß hier Feldionisation stattfindet, und atomare Details verschwinden.

Da die Feldstärke lokal veränderlich ist, muß man bezüglich Helligkeit und Auflösung einen Kompromiss schließen. Aus diesem Grund sind die Atome in den Netzebenenringen der $\{113\}$ Ebenen gut aufgelöst, während die der $\{210\}$ Ebenen nicht atomar aufgelöst wurden.

Bei der Feldionenmikroskopie mit Helium beträgt die BIV 4,5 V/Å. Aus der Spannung, die man an die Spitze anlegen muß, um ein optimales Bild zu erhalten, kann man unter Benutzung von Gleichung (2.4) und einem mittleren Wert von 6 für K den mittleren Krümmungsradius r_m der Spitze grob abschätzen. Der bei den Bildern angegebene Wert für r_m wurde so ermittelt.

Eine präzise Bestimmung des lokalen Krümmungsradius r_l ist durch Abzählen der Anzahl der Netzebenenstufen n zwischen den Zentren zweier Ebenen möglich. Diese Methode wird durch Abb. 2.17. verdeutlicht. Da die Stufenhöhe h_s und der Winkel γ zwischen zwei Netzebenennormalen bekannt sind ⁷⁾, läßt sich der lokale Krümmungsradius aus der Beziehung

$$r_l = \frac{nh_s}{1 - \cos \gamma} \quad (2.12)$$

bestimmen. Die auf diese Weise bestimmten Radien sind in

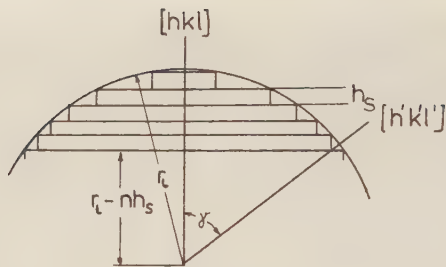


Abb. 2.17. Bestimmung des lokalen Krümmungsradius

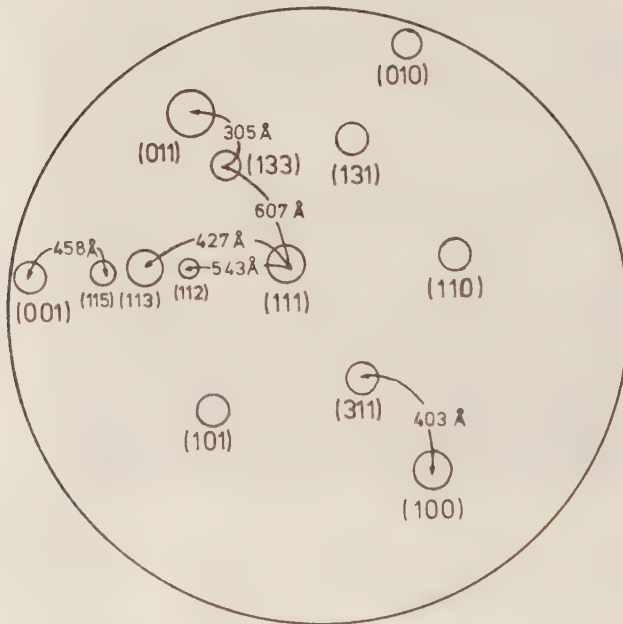


Abb. 2.18. Lokale Krümmungsradien der in Abb. 2.16. gezeigten Iridiumspitze

Abb. 2.18. für verschiedene Bereiche der Spitze eingetragen worden, deren Foto in Abb. 2.16. zu sehen ist. Der lokale Krümmungsradius kann also erheblich variieren. Die Spitze ist nicht hemisphärisch, sondern am Pol abgeplattet.

Bei Betrachtung von Abb. 2.16. fällt auf, daß nicht nur einzelne Oberflächenatome mit gleicher Helligkeit gesehen werden können, sondern auch eine Struktur in der Helligkeit der Bildpunkte vorhanden ist, d. h. daß die Helligkeit stark ortsabhängige Schwankungen zeigt.

In Abb. 2.19., die etwas oberhalb der BIV gemacht wurde, weshalb atomare Einzelheiten nicht mehr zu unterscheiden sind, ist die Verteilung der regionalen Bildhelligkeit besonders deutlich zu sehen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß ankommende Heliumteilchen in Gebieten mit kleinem lokalen Krümmungsradius wegen der höheren lokalen Feldstärke mit größerer Wahrscheinlichkeit ionisiert werden als in Gebieten mit großem lokalen Krümmungsradius. Im Grenzfall könnten in bestimmten Gebieten alle ankommenden Teilchen ionisiert werden. Diffundieren aus benachbarten Gebieten niedrigerer Feldstärke und geringerer Ionisationswahrscheinlichkeit Teilchen in das Gebiet hoher Feldstärke (hüpfende Bewegung teilweise akkommodierter Heliumatome), werden sie hier ionisiert und tragen so zu einem hohen Ionenstrom bei. Dieser Effekt wird teilweise dadurch kompensiert, daß die Vergrößerung wegen des kleineren Krümmungsradius zunimmt. Hierauf ist der helle Rand um die $\{111\}$ Flächen und das helle Quadrat um die $\{100\}$ Flächen zumindest teilweise zurückzuführen.

Es muß jedoch noch mindestens einen weiteren Grund für die Helligkeitsunterschiede geben. Denn nur aufgrund von Feldstärkeschwankungen ist nicht zu verstehen, warum z. Bsp. die Netzebenenringe der $\{210\}$ Ebenen in Richtung zur $\{100\}$ Ebene dunkel, in Richtung zu den $\{110\}$ Ebenen dagegen hell sind. Die Änderung der Helligkeit erfolgt selten all-



Abb. 2.19. Mit dem Feldionenmikroskop gemachtes Bild einer Iridiumspitze in (001) Orientierung, mittlerer Krümmungsradius $\sim 820 \text{ \AA}$, Vergrößerung etwa $0,7 \cdot 10^6$, aufgenommen bei 78 K, Heliumdruck $3 \cdot 10^{-5}$ Torr, 22,0 kV Anodenspannung, 15 Minuten Belichtungszeit

mühlich, sondern häufig abrupt innerhalb eines Atomabstandes. Die Erklärung hierfür liegt in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen der Oberflächenatome. Es ist zu erwarten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für Elektronen von Helium in das Metall vom Orbital des Metallatoms, über dem Feldionisation stattfindet, abhängt. Oberflächenatome, die unterschiedlich stark gebunden sind, haben verschiedene elektrische Felder und unterscheiden sich auch in ihren Orbitalen. Die Koordinationsverhältnisse der Spitzenoberflächenatome wurden von Mackenzie et al.¹⁴⁾ untersucht, wobei nur nächste und übernächste Nachbarn berücksichtigt wurden, da der Einfluß weiter entfernter Nachbarn vernachlässigt werden kann.

Demnach erfolgt der Übergang von einer Koordination zur anderen, d.h. das Knüpfen neuer oder das Aufbrechen vorhandener Bindungen, an scharfen Grenzen. In Abb. 2.20. sind die Bindungsverhältnisse für einen Ausschnitt einer sphärischen Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls dargestellt. Jeder Flächenbereich wird durch die Anzahl nächster und übernächster Nachbarn gekennzeichnet, die ein Atom der betreffenden Region besitzt. So bedeutet 4.2, daß ein Atom 4 nächste und 2 übernächste Nachbarn hat. Ein Atom im Innern eines kubisch flächenzentrierten Kristalls hat 12 nächste und 6 übernächste Nachbarn. Einige Oberflächenatome sind demnach nur sehr locker gebunden.

Abb. 2.21. ist eine Ausschnittsvergrößerung von Abb. 2.19. Ein Vergleich von Abb. 2.20. mit Abb. 2.21. zeigt eine enge Korrelation zwischen der Verteilung der regionalen Helligkeit und den Unterschieden in der Bindung der Oberflächenatome. Es ist jedoch noch nicht geklärt, welche Helligkeit ein bestimmter Bindungstyp hervorruft, und warum Feldionenbilder der kubisch flächenzentrierten Metalle sich in ihrer Helligkeitsverteilung recht ähnlich sind, die der kubisch raumzentrierten sich dagegen stärker von-

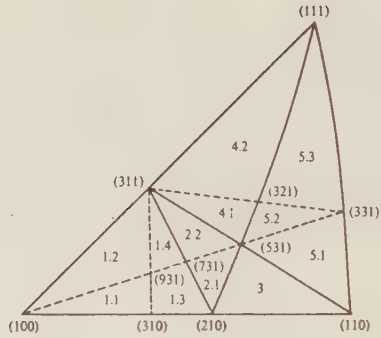


Abb. 2.20. Koordinationszahlen der Oberflächenatome einer aus einem fcc-Kristall herausgeschnittenen Kugel ¹⁴⁾

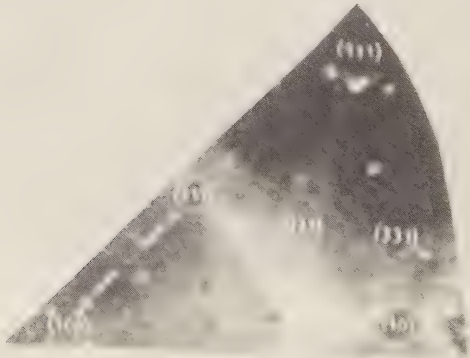


Abb. 2.21. Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 2.19. zur Demonstration der Verteilung der regionalen Helligkeit

einander unterscheiden.

Ein anderes auffälliges Detail der Feldionenmikroskop-Bilder sind die hellen Linien, die die $\{113\}$ mit den $\{100\}$ Ebenen verbinden. Sie werden "Zonenliniendekoration" genannt. Es handelt sich hierbei nach E.W. Müller¹⁵⁾ um die Bilder einzelner Atome, die auf den Netzebenenringen sitzen. Die Tatsache, daß die Linien erst gegen Ende der Feldverdampfung sichtbar werden (sie sind geradezu ein Indiz dafür, daß die Feldverdampfung nahezu zu einer perfekten Oberfläche geführt hat) und nur an einer ganz bestimmten Stelle erscheinen, spricht dagegen, daß es sich um adsorbierte Fremdatome handelt, die abgebildet werden. Es muß sich vielmehr um Atome des Spitzenmaterials handeln. Sie sitzen auf Plätzen, die nur deshalb stabil sind, weil die Teilchen Polarisationsenergie gewinnen, und der Gewinn an Polarisationsenergie den Verlust an Bindungsenergie für ein Atom, das auf dem eigentlichen Netzebenenring sitzt, ausgleicht. Warum die metastabilen Plätze exakt auf den Verbindungslinien der $\{100\}$ Ebenen mit den $\{113\}$ Ebenen liegen, läßt sich noch nicht begründen.

Die in den Feldionenmikroskop-Fotos durch ihre übergroße Helligkeit und unregelmäßige Verteilung auffallenden Punkte haben verschiedene Ursachen. Es kann sich um Fremdatome handeln, um Atome, die auf Zwischengitterplätzen sitzen, oder auch um Leerstellen, die nicht unmittelbar an der Oberfläche liegen.

Die Spitzen sind so klein, daß fast immer Bilder von Einkristallen zu sehen sind. Nur in sehr wenigen Fällen ist eine Korngrenze sichtbar. Dies ist auch darauf zurückzuführen, daß Korngrenzen leicht aneinander entlanggleiten können und eine solche Spitze gewöhnlich bei der Feldverdampfung zerstört wird. Abb. 2.22. zeigt eine Iridiumspitze mit einer Korngrenze.

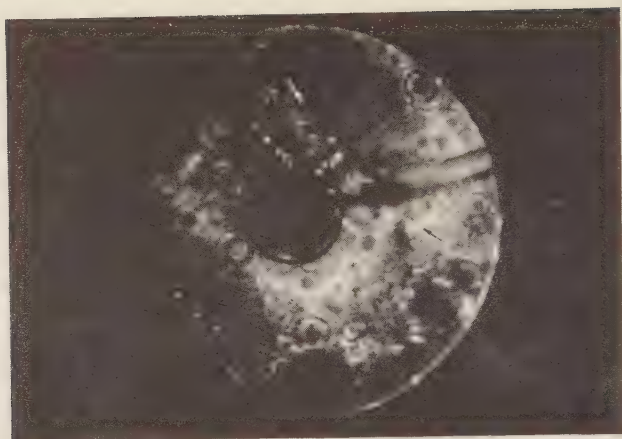


Abb. 2.22. Unter Verwendung eines Bildverstärkers gemachte Aufnahme einer Iridiumspitze in (001) Orientierung mit einer Korngrenze (Pfeile), aufgenommen bei 78 K, $3 \cdot 10^{-5}$ Torr Helium, 16 sec Belichtungszeit, Spitzenradius etwa $410 \text{ \AA}$, Vergrößerung ca. $0,65 \cdot 10^6$, im Zentrum ist das Bild durch einen Faraday-Becher verdeckt.

Wird die Spitze einige Zeit lang so hoch erwärmt, daß Oberflächendiffusion stattfinden kann (ca: 1000 K), verschwinden die hoch indizierten Flächen, und die niedrig indizierten mit ihrer kleinen freien Energie wachsen. Man erhält eine Spitze, auf der nur noch Flächen mit kleinen Miller-Indizes vorhanden sind, die durch Bereiche ohne regelmäßige Struktur miteinander verbunden werden.

Abb. 2.23. zeigt die Aufnahme einer Iridiumspitze in (001) Orientierung in der feldverdampften Endform; Abb. 2.24. die gleiche Spitze nach Bildung von Facetten durch 10minütiges Heizen auf 1000 K im Ultrahochvakuum und teilweiser an-



Abb. 2.24. Feldionenmikroskopisches Bild der Iridiumspitze von Abb. 2.23. nach 10minütigem Heizen bei 1000 K im Ultrahochvakuum, unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wie Abb. 2.23.

schließender Feldverdampfung. Diese Behandlung war erforderlich, weil sonst nur der Rand der $\{001\}$ Facette im Zentrum, die hier wieder ganz entfernt wurde, zu sehen wäre. Als Facetten werden große ebene Flächen auf der Spitze bezeichnet.

Abb. 2.26. zeigt die aus Abb. 2.16. in der feldverdampften Endform bekannte Spitze nach thermischer Behandlung unter UHV-Bedingungen. Die $\{111\}$, $\{110\}$ und die $\{100\}$ Flächen sind als große Facetten vorhanden. Weniger deutlich ausgeprägt sind die $\{113\}$ und nur andeutungsweise die $\{133\}$ Flächen.

Die Packungsdichte für kubisch flächenzentrierte Kristalle nimmt in der Reihenfolge $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{113\}$ ab (Tabelle Abb. 2.25. ¹⁶⁾). Es läßt sich aus den feldionenmikro-

Ebenen- Indizes	Dichte an Oberflächenatomen (a^{-2}) bei					
	6	5	4	3	2	1
Koordinationslücken je Oberflächenatom						
(111)				2,310		
(100)			2,000			
(311)		1,209			1,209	
(110)		1,414				1,414
(210)	0,895			0,895		0,895
(411)		0,770	0,770		0,770	
(211)		0,816		0,816	0,816	
(221)		0,667		1,333		0,667
(331)		0,918		0,918		0,918
(310)	0,633		0,633	0,633		0,633
(321)	0,676		0,676		0,676	0,676

Abb. 2.25. Tabelle der Koordinationslückendichte für verschiedene Ebenen eines fcc-Kristalls ¹⁶⁾, a ist die Gitterkonstante.

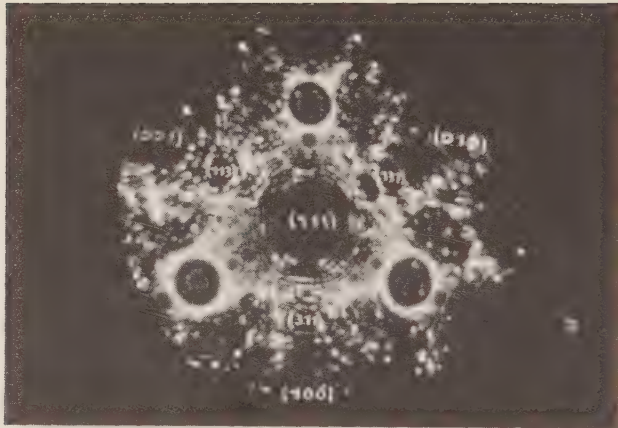


Abb. 2.26. Iridiumspitze der Abb. 2.16. nach thermischer Behandlung im UHV, Anodenspannung 12,2 kV, 78 K, $3 \cdot 10^{-5}$ Torr Heliumdruck

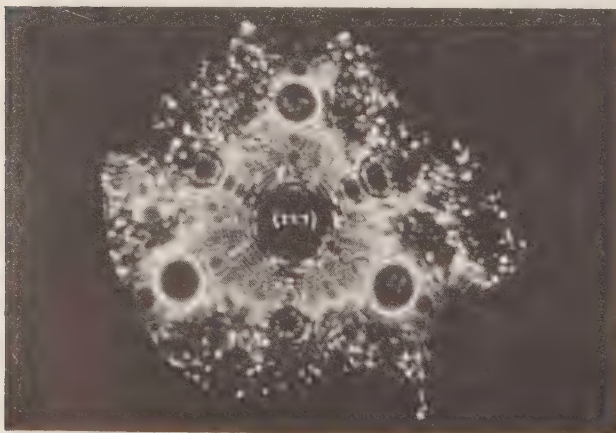


Abb. 2.27. Obige Iridiumspitze nach teilweiser Entfernung der auf den {110} Flächen vorhandenen Atome, 12,7 kV

skopischen Aufnahmen experimentell die Regel bestätigen, daß die am dichtesten gepackten Flächen auch die stabilsten sind. Die von Brenner ¹⁷⁾ beobachtete Facettierung der $\{210\}$ Flächen konnte nicht gefunden werden. Die $\{111\}$ Facetten sind völlig eben, auf den $\{110\}$ Facetten befinden sich, zumindest wenn die Spitze $\{111\}$ Orientierung hat, noch weitere Atome, die jedoch sehr locker gebunden sind und durch Feldverdampfung bzw. Felddesorption leicht entfernt werden können (Abb. 2.27. und 2.28.). Ob es sich hierbei um Iridiumatome handelt oder um Fremdatome, die wegen der über den ebenen Flächen lokal erniedrigten Feldstärke erst sehr spät felddesorbieren, kann mit den vorhandenen Mitteln nicht entschieden werden.

Die Bildung der Facetten ist ein reversibler Prozess. Durch Feldverdampfung kann die ursprüngliche Form der Spitze wieder hergestellt werden, was natürlich mit einer Zunahme des Radius verbunden ist (Abb. 2.29.). Die Facettierung ist von der Sauberkeit der Oberfläche abhängig. Erhitzt man eine Spitze längere Zeit in Gegenwart von CO im Restgas, so daß sich Kohlenstoff auf der Spitze abscheiden kann, dann erhält man sehr große $\{113\}$ Facetten, während die $\{110\}$ Facetten kleiner sind, als nach dem Heizen der sauberen Spitze bei guten UHV-Bedingungen (Abb. 2.30.).

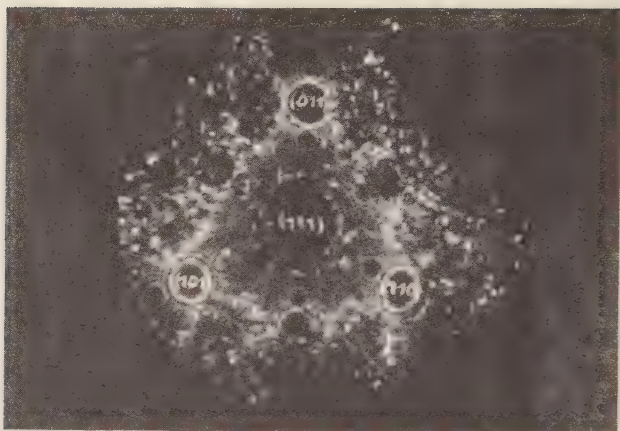


Abb. 2.28. Aus Abb. 2.26. und 2.27. bekannte Spitze nach völliger Entfernung der auf den $\{110\}$ Flächen adsorbierten Atome, 13,3 kV



Abb. 2.29. Obige Spitze nach Entfernung der Facetten durch Feldverdampfung, 15,0 kV, mittlerer Krümmungsradius jetzt $\sim 555 \text{ \AA}$

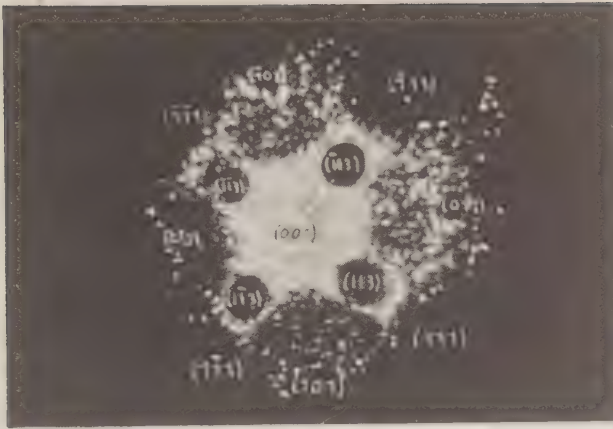


Abb. 2.30. Iridiumspitze in (001) Orientierung nach thermischer Behandlung in Gegenwart von CO, es entstehen große {113} Facetten, 13,4 kV

3. Feldelektronenemission

3.1 Theoretische Grundlagen

3.1.1 Potentialverlauf an der Grenzfläche Metall/Vakuum

Der Potentialverlauf für Elektronen an der Grenzfläche Metall/Vakuum ist in Abb. 3.1. dargestellt. Es gibt im Inneren des Metalls frei bewegliche, das heißt nicht an bestimmte Ionenrümpfe gebundene Elektronen, deren maximale kinetische Energie am absoluten Nullpunkt mit Fermienergie bezeichnet wird. Da die Elektronen der Fermi-Statistik

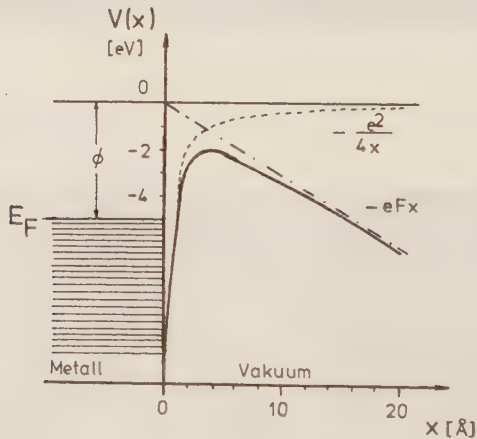


Abb. 3.1. Potentialverlauf an der Grenzfläche Metall/Vakuum in Gegenwart eines starken elektrischen Feldes

unterliegen, kann jedes im Metall vorhandene Energieniveau von höchstens zwei Elektronen besetzt werden. Die Niveaus liegen jedoch viel dichter als in der Abbildung gezeichnet; der Abstand zwischen benachbarten Niveaus liegt in der Größenordnung von 10^{-6} eV, so daß die Quan-

tisierung der kinetischen Energie nicht meßbar ist und als Kontinuum betrachtet werden kann. Die Arbeit, die verrichtet werden muß, um ein auf E_F befindliches Elektron auf das Vakuumniveau anzuheben, wird als Austrittsarbeit bezeichnet.

Im Metall wirkt auf ein bestimmtes Elektron das Potential aller Ionenrümpfe und das der übrigen Elektronen. Faßt man diese Potentiale zu einem effektiven Potential zusammen und setzt hierfür einen konstanten Wert an, so spricht man vom Modell des "freien Elektronengases" ⁶⁸⁾. Dieses recht einfache Modell wird mit gutem Erfolg zur Beschreibung der Feldemission verwendet.

Außerhalb des Metalls wirken auf ein Elektron das elektrostatische Potential und das Bildkraftpotential. Ein linearer Abfall für das elektrostatische Potential ergibt sich, weil man annehmen kann, daß sich die elektrische Feldstärke an der Metalloberfläche über die dargestellte Entfernung nicht ändert. Das Bildkraftpotential ist darauf zurückzuführen, daß die im Metall befindlichen Elektronen durch Influenz umverteilt werden, wenn sich außerhalb des Metalls eine Ladung, z. Bsp. ein Elektron, befindet. Hierdurch wirkt auf das geladene Teilchen das anziehende Coulombpotential - $e^2/4x$. An dieser Stelle sind Zweifel angebracht, ob die aus der Elektrostatik stammende Vorstellung des Bildkraftpotentials bei den kleinen Entfernungen, die für die Feldemission von Bedeutung sind, zulässig ist. Die Feldemission selbst, insbesondere thermische Feldemissionsexperimente, bestätigt jedoch den angenommenen Potentialverlauf bis auf wenige Ångström zur Oberfläche ¹⁸⁾.

3.1.2 Strom-Spannungs Charakteristik (Fowler-Nordheim Gleichung)

Die im Metall befindlichen Elektronen führen eine ungeordnete Bewegung aus und können auf die Oberfläche auftreffen.

Solche mit geeignetem Impuls und geeigneter Energie können durch die Potentialbarriere hindurchtunneln. Man schätzt, daß der Tunnelvorgang, d.h. die Zeit, während der das Elektron mit der Potentialbarriere wechselwirkt, etwa 10^{-12} sec beträgt ⁶⁹⁾. Die quantenmechanische Berechnung liefert für den Zusammenhang zwischen Emissionsstromdichte J und angelegtem elektrischen Feld F die als Fowler-Nordheim Gleichung (F-N Gleichung) bekannte Beziehung ^{1,19,20)}.

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left(- \frac{8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2} f(y)}{3he F} \right) \quad (3.1)$$

Einzelheiten zur Herleitung sind in 4.1.2 zu finden. In der obigen Gleichung bedeuten ϕ die Austrittsarbeit, m die Elektronenmasse und h das Plancksche Wirkungsquantum; $t(y)$ und $f(y)$ sind langsam veränderliche Funktionen der Hilfsvariablen

$$y = \frac{(e^3 F)^{1/2}}{\phi}, \quad (3.2)$$

die im Anhang tabelliert sind. Sie resultieren aus der Berücksichtigung der Bildkraft und sind für ein einfaches Dreieckspotential an der Oberfläche gleich 1 zu setzen. Da die Werte von $f(y) < 1$ sind, und die von $t(y)$ nur wenig größer als 1, sieht man, daß die Erniedrigung der Höhe und Verringerung der Breite der Potentialbarriere durch die Bildkraft eine erhebliche Erhöhung der Stromdichte zur Folge hat.

Die Gleichung (3.1) gilt streng nur für das freie Elektrogas bei 0 K und bei einer ebenen glatten Oberfläche. Die letzte Bedingung ist hinreichend gut erfüllt, da die Rauigkeit der Oberfläche aufgrund ihrer atomaren Struktur klein ist im Vergleich zur Breite des Potentialwalls. Der Krümmungsradius einer Spitze ist andererseits dagegen groß im Vergleich zur Weite der Potentialbarriere; daher kann die Oberfläche als eben betrachtet werden.

Einsetzen der Zahlenwerte in (3.1) liefert

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\phi \cdot t^2(3,79 \cdot 10^{-4} F^{1/2}/\phi)} \quad (3.3)$$

$$\exp\left(-6,83 \cdot 10^7 f(3,79 \cdot 10^{-4} F^{1/2}/\phi) \frac{\phi^{3/2}}{F}\right) [Acm^{-2}]$$

Aus Gleichung (3.3) kann gefolgert werden, daß bei einer Austrittsarbeit ϕ von 4 bis 5 eV Feldstärken von $3 \cdot 10^7 V/cm$ erforderlich sind, um einen meßbaren Effekt mit Stromdichten von 10^2 bis $10^3 Acm^{-2}$ zu erhalten. Unmittelbar der Messung zugänglich sind nicht Stromdichte J und elektrische Feldstärke F , sondern Emissionsstromstärke I und die elektrische Spannung U zwischen Spitze und Leuchtschirm.

$$I = J A \quad (3.4)$$

$$F = \beta U \quad (3.5)$$

A ist die Größe der emittierenden Fläche und β ein Geometriefaktor, dessen genaue Größe von der Form der Spitze und der Spitzenhalterung abhängig ist. Durch Einsetzen dieser Beziehungen in (3.3) und einfaches Umformen erhält man

$$\log \frac{I}{U^2} = \log \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \beta^2 A}{\phi \cdot t^2(y)} - 2,97 \cdot 10^7 \frac{f(y) \phi^{3/2}}{\beta} \frac{1}{U} \quad (3.6)$$

Diese Funktion ist in Abb. 3.2. graphisch dargestellt, wobei für $\phi = 5,0$ eV, $\beta = 2 \cdot 10^4 cm^{-1}$ und $A = 10^{-12} cm^2$ eingesetzt wurden. Dies sind Werte, die für Feldemissionsexperimente typisch sind. Man sieht, daß außer für sehr hohe Feldstärken, wie sie praktisch nur im Pulsbetrieb auftreten, die Auftragung von $\log I/U^2 = f(1/U)$ eine Gerade liefert.

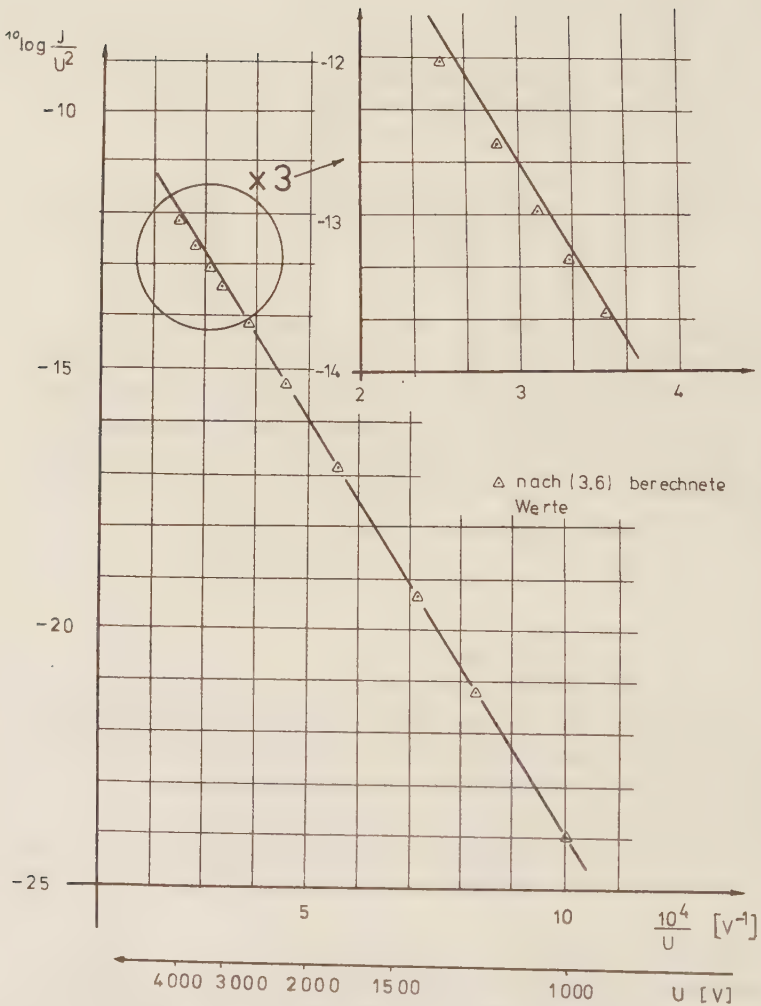


Abb. 3.2. Graphische Darstellung der Fowler-Nordheim Gleichung; nur für sehr hohe Stromdichten weicht die Kurve in der $\log I/U^2 = f(1/U)$ Darstellung von einer Geraden ab.

Differentiation von (3.6) liefert die Steigung

$$\frac{d(\log I/U^2)}{d(1/U)} = - 2,97 \cdot 10^7 \frac{s(y) \phi^{3/2}}{\beta} = m \quad (3.7)$$

$$s(y) = f(y) - \frac{y}{2} \frac{d f(y)}{d y} \quad (3.8)$$

wobei $s(y)$ eine sehr langsam veränderliche Funktion mit einem Wert nahe 1 ist. Die genauen Werte können der Tabelle im Anhang entnommen werden. Die obige Gleichung für die Steigung gilt nur, wenn ϕ , β und die emittierende Fläche A keine Funktion der angelegten Spannung sind. Man entnimmt Gleichung (3.7), daß die Fowler-Nordheim Kurve in der Tat sehr gut durch eine Gerade approximiert werden kann. Da die Steigung eine Funktion des Geometriefaktors β und der Austrittsarbeit ϕ ist, kann sie bei bekannter Austrittsarbeit zur Bestimmung des Geometriefaktors und somit der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche benutzt werden.

3.1.3 Vergrößerung und Auflösungsvermögen

Die Vergrößerung des Feldelektronenmikroskops ist wie die des Feldionenmikroskopes durch den Krümmungsradius der Spitze und den Abstand von der Spitze bis zum Leuchtschirm gegeben. Die Abbildung kommt durch radiale Projektion der Spitzenoberfläche auf den Leuchtschirm zustande. Die mögliche Vergrößerung liegt zwischen 500 000 bis zu 1 500 000 (Gleichung (2.5)).

Das Auflösungsvermögen ist durch die tangentielle Geschwindigkeitskomponente der feldemittierten Elektronen begrenzt. Zur tangentialen Geschwindigkeit tragen zwei Effekte bei:

Erstens besitzen die emittierten Elektronen aufgrund ihrer Geschwindigkeitsverteilung im Metall eine tangentielle Komponente, die praktisch unabhängig von der Temperatur ist, da Elektronen der Fermi-Dirac Statistik genügen. Deshalb läßt sich das Auflösungsvermögen durch Kühlen der

Spitze nicht verbessern.

Zweitens wird wegen der Unschärferelation die Unbestimmtheit im Impuls umso größer, je genauer die Stelle, wo die Elektronen emittieren, bestimmt ist. Die quantitative Analyse dieser Effekte liefert ein Auflösungsvermögen von etwa $20 \text{ \AA}^{19,21)}$.

3.1.4 Bestimmung der Größe der emittierenden Fläche

Die Größe der emittierenden Fläche läßt sich aus der Strom-Spannungs-Kennlinie experimentell bestimmen. Zu diesem Zweck wird die Größe K eingeführt, die gleich dem Quotienten aus der Steigung der F-N Kurve (3.7) und der angelegten Spannung U ist.

$$K = \frac{m}{U} = - 2,97 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} \quad (3.9)$$

Für $s(y)$ wurde in (3.9) in guter Näherung $s(y) \approx 1$ gesetzt.

Alle Wertepaare von ϕ und F , die einen bestimmten K -Wert liefern, können auch zur Berechnung der Stromdichte J verwendet werden, indem sie in die F-N Gleichung (3.3) eingesetzt werden. Umgekehrt können für eine bestimmte Stromdichte J beliebig viele Wertepaare (ϕ, F) gefunden werden, die die Gleichung (3.3) erfüllen, und es kann für diese Wertepaare der K -Wert berechnet werden. Eine Durchführung dieser Rechnung liefert, daß der erhaltene K -Wert für einen bestimmten Wert der Stromdichte J nahezu eine Konstante ist ²⁰⁾, wie für $\log J = 2$ in der Tabelle 3.1 gezeigt wird.

$\phi [\text{eV}]$	$F [\text{V/\AA}]$	$-K$	
4,0	0,26199	8,6772	
4,4	0,30299	8,6726	
4,8	0,34586	8,6712	
5,2	0,39052	8,6722	
5,6	0,43687	8,6751	
6,0	0,48485	8,6793	Tabelle 3.1

Dagegen ist der Wert für K von der Stromdichte abhängig, wie die graphische Darstellung 3.3. zeigt.

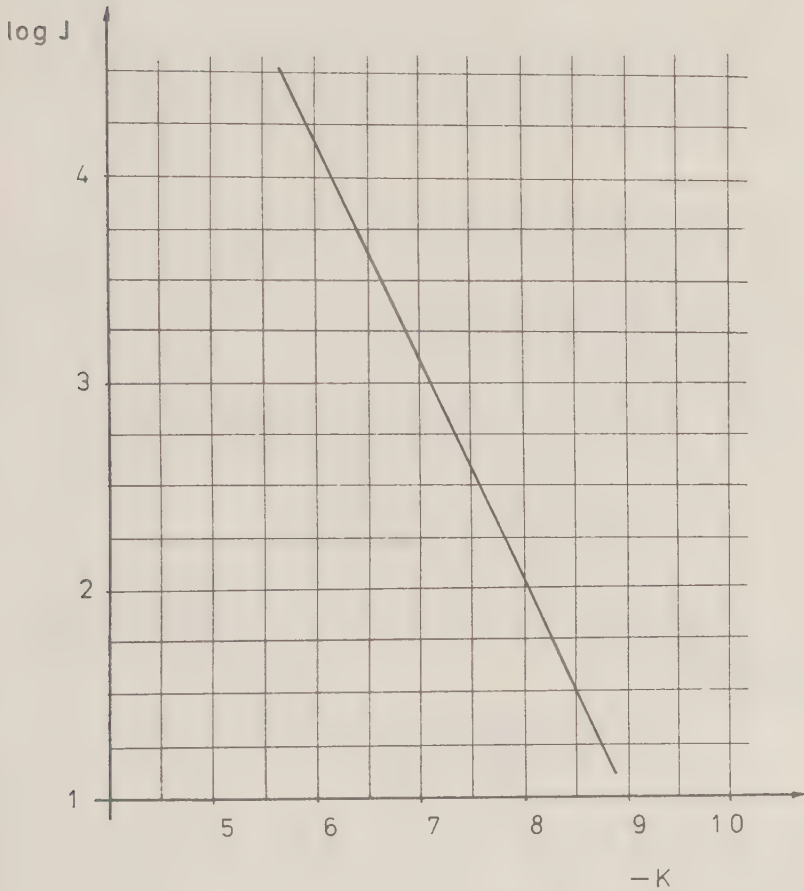


Abb. 3.3. Bestimmung der Emissionsstromdichte aus der Steigung der Fowler-Nordheim Kurve und der angelegten Spannung

Die Konsequenz hieraus ist, daß die Stromdichte bei Kenntnis der Steigung der F-N Kurve und der angelegten Spannung experimentell bestimmt werden kann und dies auch dann mit großer Genauigkeit möglich ist, wenn die Austrittsarbeit nicht genau bekannt ist. Da der zu einer bestimmten Spannung gehörende Emissionstrom ebenfalls gemessen oder aus der Fowler-Nordheim Kurve ermittelt werden kann, ist damit auch die Bestimmung der Größe der emittierenden Fläche möglich.

3.1.5 Temperaturabhängigkeit der Feldemission

Die Fowler-Nordheim Gleichung (3.1) gilt streng nur für 0 K. Muß man Feldemissionsexperimente bei möglichst tiefer Temperatur durchführen, wenn man Gleichung (3.1) zur Auswertung benutzen will, oder darf man auch bei Zimmertemperatur oder gar noch höherer Temperatur arbeiten? Die modifizierte Gleichung für die Temperaturabhängigkeit lautet ¹⁹⁾

$$J(T) = J(0) \frac{\pi kT}{d \sin(\pi kT/d)} \quad (3.10)$$

$J(T)$ ist die Stromdichte bei T K, $J(0)$ die Stromdichte beim absoluten Nullpunkt, entsprechend (3.1), k die Boltzmann-Konstante und

$$d = \frac{heF}{4\pi (2m)^{1/2} t(y) \phi^{1/2}} \quad (3.11)$$

Entwicklung des Sinus in (3.10) und Abbruch nach dem zweiten Glied liefert

$$\frac{\Delta J}{J(0)} \approx \frac{\pi^2 k^2 T^2}{6 d^2} \quad (3.12)$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$\frac{\Delta J}{J(0)} \approx 1,28 \cdot 10^8 \frac{t^2(y) \phi}{F^2} T^2, \quad (3.13)$$

wobei ϕ in eV und F in V/cm einzusetzen sind. Der Einfluß der Temperatur auf den Wert des gemessenen Stromes sei wieder an einem typischen Zahlenbeispiel erläutert. Für $T = 300$ K, $\phi = 5,0$ eV und $F = 3,5 \cdot 10^7$ V/cm resultiert $\Delta J/J = 0,05$, also eine Abweichung von etwa 5 % gegen der für 0 K gültigen Beziehung. Dieser Fehler liegt in der Größenordnung der Meßgenauigkeit und hat daher keinen Einfluß auf die Fowler-Nordheim Kurven. Diese sind insbesondere nicht merklich parallelverschoben, was einen zu hohen Wert für den präexponentiellen Faktor liefern würde.

3.1.6 Gesamtemissionsstrom-Spannungs-Kennlinien

Die bisher abgeleiteten Beziehungen sind nur dann gültig wenn der Emissionsstrom aus Bereichen gleicher Austrittsarbeit und gleichen Geometriefaktors stammt. Mißt man den gesamten Emissionsstrom als Funktion der angelegten Spannung, so liefern verschiedene Flächenbereiche zum Gesamtstrom jeweils einen Beitrag. Die Fowler-Nordheim Gleichung lautet jetzt

$$\frac{I_{ges}}{U^2} = \sum_i P_i \exp \left(- c_i \phi_i^{3/2} / U \right) \quad (3.14)$$

Die Bedeutung von P und c folgt unmittelbar aus Gleichung (3.1) in Verbindung mit (3.4) und (3.5). Wendet man formal die F-N Gleichung (3.1) auch im Fall von Emission aus Bereichen unterschiedlicher Austrittsarbeit und Feldstärke an, d.h. die Auswertung erfolgt mit der Gleichung

$$\frac{I_{ges}}{U^2} = \langle P \rangle \exp \left(- \langle c \phi^{3/2} \rangle \frac{1}{U} \right), \quad (3.15)$$

so mißt man eine mittlere Austrittsarbeit und einen mittleren präexponentiellen Faktor. Ein Vergleich von (3.15) mit (3.14) zeigt, daß die Fläche mit der niedrigsten Austrittsarbeit zur Summe in Gleichung (3.14) den größten Beitrag liefert. Die Wichtung erfolgt demnach exponentiell. Bestimmt man die Steigung m durch Auswertung von (3.15), erhält man hiermit unter Verwendung von (3.9) im wesentlichen die Fläche mit der niedrigsten Austrittsarbeit auf der Emitterspitze.

3.1.7 Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption

Die bisherigen Betrachtungen galten nur für saubere Metalloberflächen. Die Adsorption von Teilchen auf der Metalloberfläche verursacht eine Änderung von Höhe, Breite und Form der Potentialbarriere. Einzelheiten werden ausführlich in 4.1.4 diskutiert. Es genügt hier zu bemerken, daß im Rahmen der Fowler-Nordheim Theorie diese Änderungen wie eine Änderung der Austrittsarbeit wirken und die auf diese Weise bestimmten Änderungen der Austrittsarbeiten bei Adsorption mit den mit anderen Methoden gemessenen meist übereinstimmen.

Die Steigungen der F-N Kurven in der Darstellung $\log \bar{i}/U^2$ als Funktion von $1/U$ vor und nach Adsorption lassen sich zur Bestimmung von $\Delta\phi$ verwenden. Benutzt man Gesamtstrom-Spannungs-Kennlinien zur Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung ist jedoch Vorsicht geboten. Die Änderung der Austrittsarbeit kann für verschiedene Flächen recht unterschiedlich sein. Der Hauptbeitrag zum Gesamtstrom kann nach Adsorption von anderen Flächen als vorher stammen. Durch solche Messungen ist also nur die kleinste Änderung der Austrittsarbeit einer Feldemissionsspitze zu bestimmen.

Sinnvoller ist es, Strom-Spannungs-Kennlinien für homogene Flächenbereiche mit einheitlicher Änderung der Austrittsarbeit aufzunehmen. Dies läßt sich experimentell verwirk-

lichen, indem man die Spitze beweglich haltet und den durch ein im Leuchtschirm befindliches Loch fließenden Strom mißt. Ist die Austrittsarbeit für die reine Fläche bekannt, läßt sich die für die belegte Fläche absolut angeben. Sonst ist nur die Bestimmung der prozentualen Änderung der Austrittsarbeit möglich. Die Fowler-Nordheim Gleichung liefert:

$$\phi = \phi_s \left(\frac{m}{m_s} \right)^{2/3} \quad (3.16)$$

ϕ, ϕ_s sind die Austrittsarbeiten der belegten bzw. der sauberen Oberfläche; m, m_s sind die Steigungen der $\log I/U^2$ gegen $1/U$ Darstellung, Indizierung wie bei ϕ .

Die Austrittsarbeit ist außer in der Steigung auch im prä-exponentiellen Faktor der F-N Kurven enthalten. Für die Änderung von P folgt aus Gleichung (3.1):

$$\log P - \log P_s = \log \phi_s - \log \phi \quad (3.17)$$

Einsetzen von Zahlenwerten zeigt sofort, daß die Änderung von P außerhalb der Meßgenauigkeit liegt:

$$\Delta \log P = \log \frac{5}{6} \approx -0,1 \quad (3.18)$$

Tatsächlich mißt man jedoch deutliche Änderungen von P . Die Erklärung hierfür liefert das Polarisationsmodell von Menzel und Gomer ²²⁾. Hiernach setzt sich die Austrittsarbeit für die belegte Oberfläche zusammen aus einem Anteil, der ohne elektrisches Feld vorhanden ist, und einem Anteil, der durch Änderung des Dipolmoments der adsorbierten Teilchen durch das angelegte elektrische Feld entsteht.

$$\phi_F = \phi_{F=0} + \frac{4\pi \mathcal{A}_{NF}}{\epsilon} \quad (3.19)$$

$\mathcal{A}$ ist die Polarisierbarkeit und ϵ die Dielektrizitätskon-

stante der adsorbierten Teilchen; N die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Oberfläche. Einsetzen von (3.19) in die F-N Gleichung (3.1) und Entwickeln von $\phi^{3/2}$ liefert

$$\frac{I}{U^2} = P \exp \left(- \frac{6,83 \cdot 10^7}{\epsilon} \frac{6\pi \mathcal{L} N f(y) \phi_{\tau=0}^{1/2}}{\epsilon} \right) \cdot \exp \left(- \frac{6,83 \cdot 10^7}{\beta U} \frac{f(y) \phi_{\tau=0}^{3/2}}{\epsilon} \right) \quad [AV^{-2}] \quad (3.20)$$

Der erste Exponentialausdruck in (3.20) ist nicht von U abhängig. Er bewirkt eine Parallelverschiebung der F-N Kurve und somit eine Änderung des Ordinatenabschnitts. Außerdem erhält man das wichtige Ergebnis, daß die mit Hilfe von Gleichung (3.16) bestimmten Austrittsarbeiten diejenigen ohne Polarisierung, also für den feldfreien Fall, sind. Die insgesamt resultierende Änderung des präexponentiellen Faktors ist also

$$\Delta \log P = \log \frac{\phi_s}{\phi} - 1,3 \cdot 10^9 \cdot f(y) \frac{\mathcal{L} N \phi^{1/2}}{\epsilon} \quad (3.21)$$

wobei $\mathcal{L}$ in cm^3 , ϕ in eV und N als Zahl der Teilchen pro cm^2 einzusetzen sind.

Man kann nicht erwarten, daß das etwas grobe Modell von Menzel und Gomer mehr als Vorzeichen und Größenordnung der Änderung von $\log P$ abzuschätzen gestattet. Meßwerte für die Polarisierbarkeit liegen im allgemeinen, wenn überhaupt, dann nur für freie Teilchen vor; für die Dielektrizitätskonstante hauptsächlich für Flüssigkeiten. Der Einfluß der Oberfläche auf diese Größen ist nicht näher abzuschätzen, ihre Größenordnung dürfte jedoch erhalten bleiben.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Aufbau der Apparatur

Die in Abb. 2.1. dargestellte Röhre zur Feldionenmikroskopie eignet sich bei Verwendung in der Feldelektronen-emission nur zur Aufnahme der Gesamtstrom-Spannungs-Kennlinien. Im vorigen Abschnitt wurde dargelegt, daß eine Messung des Teilstromes von bestimmten homogenen Flächenbereichen sinnvoller ist.

Es war daher die Entwicklung einer neuen Röhre erforderlich. Hierbei war darauf zu achten, daß die Spitze beweglich war, um die zu untersuchende Fläche auf das als "probe-hole" bezeichnete Loch im Leuchtschirm auszurichten, durch das der zu messende Strom fließt. Außerdem sollte der Austausch der Spitze leicht möglich sein, vor allem ohne Glasbläserarbeit zu erfordern.

Die in Abb. 3.4. skizzierte Konstruktion genügte diesen Anforderungen. In einer UHV-Edelstahlkammer mit einem Sichtfenster wurde eine auf beiden Seiten mit einer leitenden durchsichtigen SnO-Schicht bedampfte Glasplatte (zur Bedampfung siehe 2.3.1) vertikal befestigt. Die Glasplatte hatte einen Durchmesser von 6 cm, eine Bohrung im Zentrum mit 1,5 mm Durchmesser und war nach dem ebenfalls in 2.3.1 beschriebenen Verfahren mit einem Leuchtpigment einseitig beschichtet. Hinter dem Loch befand sich ein sorgfältig abgeschirmter kleiner Faraday-Becher, dessen Zuleitung ebenfalls sorgfältig abgeschirmt und durch eine spezielle Elektrometerdurchführung nach außen geführt wurde. Der Faraday-Becher und die Zuleitung zum Elektrometer waren mit mehr als $10^{13} \Omega$ gegen Erde isoliert, wodurch Leckströme ausgeschlossen wurden.

Die Spitze saß in einer spiralförmigen Halterung aus dünnem Molybdändraht an einem kleinen Dewargefäß, das an einem

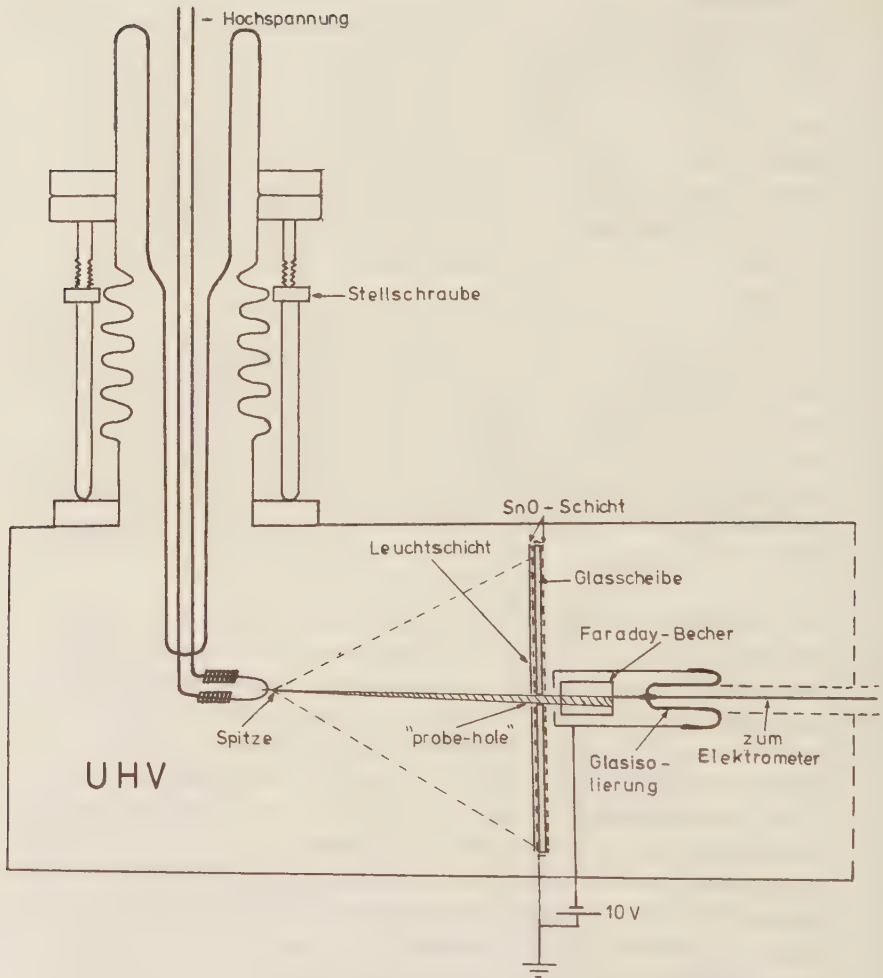


Abb. 3.4. Schematische Darstellung der für "probe-hole" Messungen verwendeten Anordnung

Balg befestigt war, der durch 3 Stellschrauben geschwenkt und in der Höhe verstellt werden konnte. Hierdurch war eine Ausrichtung der Flächenbereiche, von denen eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen werden sollte, auf das Loch im Leuchtschirm möglich. Das Dewargefäß mitsamt Balg war an der Vakuumkammer angeflanscht, wodurch ein leichtes Auswechseln der Spitze ermöglicht wurde. Das Vakuumsystem war das gleiche wie in 2.3.1 beschrieben.

3.2.2 Durchführung der Messungen mit dem Feldelektronenmikroskop

Die Herstellung einer Iridiumspitze wurde bereits in 2.3.2 beschrieben. Eine frisch geätzte und eingebaute Spitze wurde zunächst durch Feldverdampfung bis in die feldverdampfte Endform überführt. (Vergleiche Abb. 2.16 und 2.23.) Anschließend wurde, nach Abpumpen des Heliums, durch ca. 15minütiges Heizen auf 1200 K die facettierte Endform hergestellt. Das Heizen wurde bei einem Sauerstoffdruck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr durchgeführt, da das stets im Restgas vorhandene CO bei dieser hohen Temperatur auf der Oberfläche dissoziierte und sich ohne Gegenwart von O_2 Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden hätte ²³⁾.

Anschließend wurde das in der Apparatur vorhandene Gasgemisch bis auf einen Druck von ca. $2 \cdot 10^{-10}$ Torr abgepumpt. Bei diesem Druck wurde das auf der Oberfläche gebildete IrO_2 ²⁴⁾ durch wiederholtes kurzzeitiges Aufheizen auf ca. 2000 C zersetzt. Die nun vorliegende saubere Spitzenoberfläche in der thermischen, also mit Facetten versehenen, Endform wurde für Adsorptionsuntersuchungen verwendet.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden wegen Gültigkeit von Gleichung (3.12) bei Zimmertemperatur aufgenommen, was experimentell am einfachsten ist. Als Spannungsquelle diente ein hochstabilisiertes Netzgerät (Fluke 410 B) mit sehr geringer Restwelligkeit von weniger als 5 mV_{SS} , dessen Span-

nung sich jedoch nicht kontinuierlich, sondern nur schrittweise ändern ließ, weshalb die I-U-Kennlinie nicht mit einem Schreiber registriert werden konnte. Die Hochspannung wurde an die Spitze angelegt, der Leuchtschirm befand sich stets auf Erdpotential. Es war nicht notwendig, die Spannung mit einem Voltmeter zu messen, da die Schaltereinstellung des Fluke Netzgerätes, die genauer als $\pm 0.25\%$ kalibriert war, die angelegte Spannung abzulesen getattete.

Der Strom wurde mit einem batteriebetriebenen Elektrometer (Keithley 602) gemessen, das nach Einbau in ein Plexiglasgehäuse auch bei sehr hohen Spannungen von ca. 4-5 kV gegen Erde betrieben werden konnte, was zur Messung von Gesamtstrom-Spannungs-Kennlinien notwendig war. Die Kleinheit der zu messenden Ströme (10^{-10} bis 10^{-14} A bei probehole Messungen) erforderte besondere Sorgfalt bei der Abschirmung der Zuleitung von der Elektrometerdurchführung zum Elektrometer. Im Faraday-Becher gebildete echte Sekundär-Elektronen wurden durch Anlegen einer Spannung von -10 V an die Abschirmung am Austritt gehindert. Der Faraday-Becher selbst lag immer praktisch auf Erdpotential. Der Spannungsabfall am Elektrometereingang betrug nur wenige Millivolt.

Die Temperatur der Halterung wurde mit einem Eisen-Konstantan Thermoelement gemessen. Um die Wärmeableitung durch die Thermoelementdrähte möglichst gering zu halten, wurden Drähte mit nur 0,05 mm Durchmesser verwendet. Der Durchmesser des Haltedrahtes betrug 0,15 mm. Nach Berechnungen von Pichaud, Müller und Drechsler ²⁵⁾ stimmt bis etwa 1400 K die Temperatur der Spitze mit der der Halterung überein. Bei höherer Temperatur kann der Verlust durch Wärmestrahlung nicht mehr durch Wärmezufuhr über Wärmeleitung ausgeglichen werden, und es bildet sich ein Temperaturgefälle längs der Spitze aus. Zur Genauigkeit der Temperaturmessung ist zu sagen, daß diese nicht sehr hoch ist. Beim Ätzen der Spitzen wurde die Halterung immer leicht

angeätzt und ihr Querschnitt an der Stelle, an der die Spitze befestigt war, verringert. Hierdurch erfolgte an dieser Stelle eine größere Temperaturerhöhung beim Heizen als dort, wo das Thermoelement saß. Über die Differenz der Temperatur zwischen diesen beiden Stellen ist keine nähere Abschätzung möglich.

Die Fotos wurden auf einem sehr lichtempfindlichen Film (Kodak Tri X, 27 DIN) bei Blende 2,0 und im Vergleich zur Ionenmikroskopie sehr kurzen Belichtungszeiten von ca. 6 Sekunden aufgenommen. Bei der Adsorption von Gasen wurde stets im Strömungssystem gearbeitet, d.h. das Ventil zur Getterpumpe wurde nicht gedrosselt, um die Adsorption von Restgas möglichst gering zu halten. Aus dem gleichen Grund wurden hohe Dosen in kurzer Zeit zugegeben, also der Druck auf einige 10^{-8} Torr gesteigert. Die Spannung wurde nur kurzzeitig während der Registrierung der Strom-Spannungs-Kennlinien angelegt.

3.3 Ergebnisse

Die Abbildungen 3.6. bis 3.9. zeigen, wie sich das Feldelektronenemissionsbild einer Iridiumspitze durch die in 3.2.2 beschriebene Prozedur ändert. Bild 3.6. wurde unmittelbar nach der Feldverdampfung und Evakuieren auf einige 10^{-10} Torr aufgenommen. Da die Oberfläche durch Restgasadsorption verunreinigt und noch nicht facettiert ist, kann man keine ausgeprägte Struktur sehen. Beim Heizen ohne Gegenwart von Sauerstoff scheidet sich Kohlenstoff in Form von Mikrokristalliten ab. Hierdurch sind die in Bild 3.7. auftretenden hellen Flecken zu erklären. Nach 15minütigem Heizen bei Anwesenheit von O_2 sind sie verschwunden (Abb. 3.8.). Durch mehrmaliges kurzzeitiges Erhitzen auf ca. 2500 K erscheint das Emissionsbild der reinen Iridiumspitze (Abb. 3.9.). Als ausgeprägte Facetten sind die $\{110\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{3}\}$ und $\{100\}$ Flächen vorhanden. Da die $\{110\}$ Fläche von allen Flächen, die Facettenbildung zeigen, die



Abb. 3.6. Feldelektronenbild einer Iridiumspitze nach der Feldverdampfung, mit adsorbiertem Restgas, ohne Facettenbildung; die dunkle kreisförmige Fläche im Zentrum wird durch den Faraday-Becher verursacht, die hierin befindliche weiße Fläche zeigt die Größe des probe-holes.

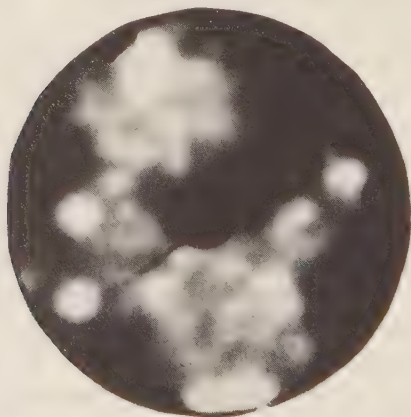


Abb. 3.7. Feldelektronenbild der obigen Iridiumspitze nach Heizen und Abscheidung von Kohlenstoff

niedrigste Austrittsarbeit hat, ist nur sie auf den Feldelektronenbildern zu sehen. In 2.4 wurde schon gezeigt, daß die Facettenbildung von den Bedingungen abhängt, unter denen sie durchgeführt wird.

In der Literatur sind erst von zwei Autoren Feldelektronen-emissionsbilder von Iridium veröffentlicht worden. Die von Arthur und Hansen ²⁶⁾ publizierten Fotos sind wegen schlechten Restgasdrucks nicht repräsentativ für reine Iridiumoberflächen. Zwischen den von Nieuwenhuys et al. 1973 ²⁷⁾ veröffentlichten Aufnahmen und den eigenen besteht recht gute Übereinstimmung. Es ist beim Vergleich zu beachten, daß Nieuwenhuys die Spitzenoberfläche nach Tempern durch Felddesorption reinigte. Auf diese Reinigungsmethode wurde im vorliegenden Fall verzichtet, weil hierbei nicht der Schenkel der Spitze gereinigt wird und durch Oberflächen-diffusion dort vorhandene Fremdsubstanzen auf die emittierenden Flächen gelangen können. Diese Prozedur ist außerdem experimentell umständlich durchzuführen, denn man kann die für die Felddesorption erforderliche Feldstärke nur dann zuverlässig einstellen, wenn man das Feldionenbild beobachten kann. Anschließend muß man das Helium ohne Abschalten der Hochspannung abpumpen. Hierbei wird die Spitze häufig zerstört.

Abb. 3.10. zeigt das FEM-Bild einer mit einer Monoschicht Kohlenmonoxyd bedeckten Iridiumspitze. Ein Vergleich zwischen 3.9. und 3.10. zeigt, daß die Verhältnisse der Austrittsarbeiten der verschiedenen Flächen und Regionen vor und nach CO Adsorption etwa gleich sind, denn die Bilder sind einander sehr ähnlich. Eine genaue Bestimmung der Werte mittels der in probe-hole-Technik aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien betätigt dies.

Die Fowler-Nordheim Kurven sind in Abb. 3.11.a bis 3.11.g graphisch dargestellt. Die mit Gleichung (3.16) bestimmten Werte für die Änderung der Austrittsarbeit ϕ , sowie die mittels Gleichung (3.6) bestimmten Änderungen des präex-



Abb. 3.8. Feldelektronenmikroskopisches Bild von Iridium nach Entfernung des Kohlenstoff (vgl 3.7.) durch Heizen in Gegenwart von Sauerstoff

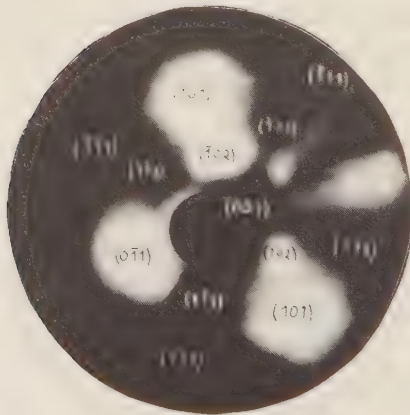


Abb. 3.9. Feldelektronenbild einer sauberen Iridiumspitze in der mit Facetten versehenen Endform

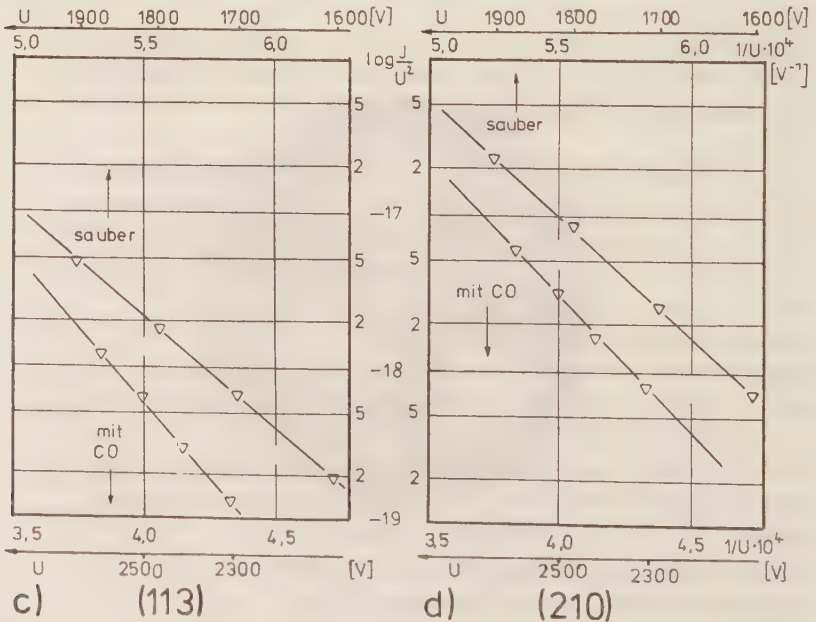
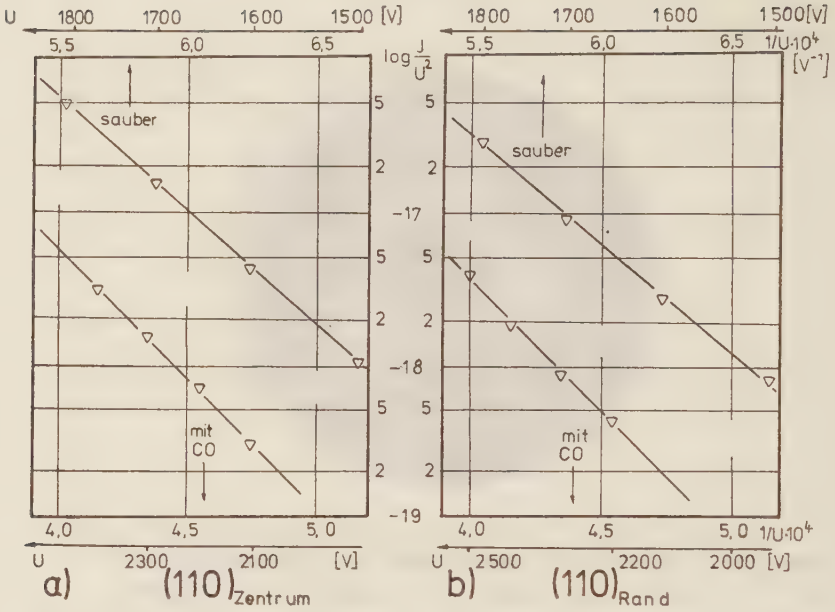


Abb. 3.11.a-d Fowler-Nordheim Kurven für verschiedene Iridiumflächen

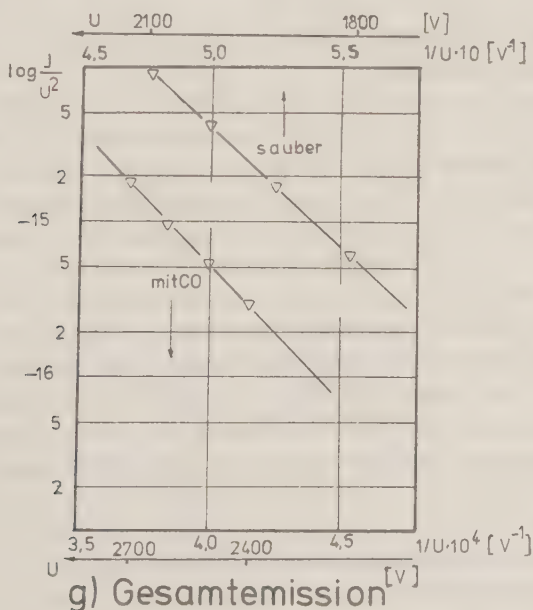
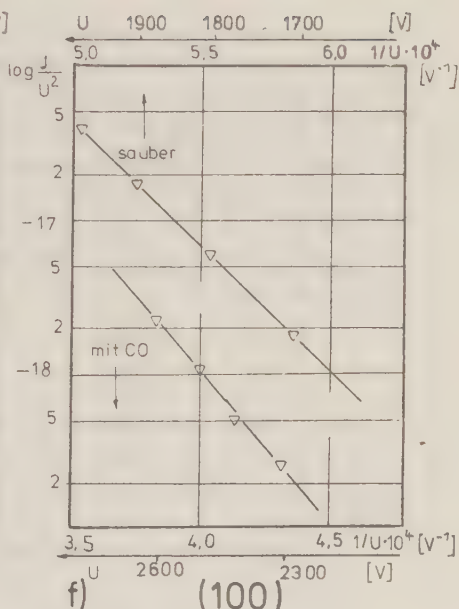
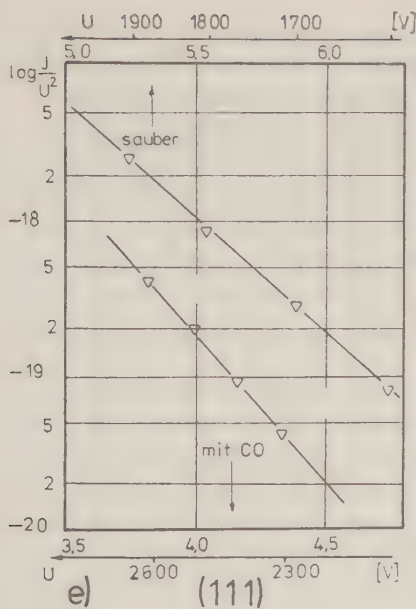


Abb. 3.11.e-g Fowler-Nordheim Kurven für verschiedene Iridiumflächen und Gesamtemission

Fläche bzw. Region	ϕ_s [eV]	ϕ/ϕ_s	$\Delta\phi$ [eV]	$\Delta\log P$	Flächen- größe [$\text{\AA}^2$]
(110) Zentrum	5,00	1,16	0,80	-1,70	1550
(110) Rand in (113) Richtung	5,00	1,17	0,85	-1,45	1130
(113)	5,4	1,20	1,10	-0,85	1000
(210)	5,0	1,10	0,55	-1,75	2620
(111)	5,80	1,20	1,15	-1,15	120
(100)	5,7	1,135	0,80	-0,85	370
Gesamt- fläche	5,0	1,12	0,60	-1,45	174 600

Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse der
"probe-hole" Messungen

Die Reproduzierbarkeit der $\Delta\phi$ Messungen betrug $\pm 0,05$ eV. Die in der obigen Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen mit verschiedenen Spitzen, die jedoch alle (001) Orientierung hatten. Die Werte für die Größe der emittierenden Flächen stammen alle von einer einzigen Spitze. Da bei der Auswertung nach Gleichung (3.16) die Austrittsarbeitsänderung proportional der Austrittsarbeit für die saubere Fläche ist, d.h. bei gleicher relativer Änderung von ϕ hohe $\Delta\phi$ Werte entstehen, wurden auch die relativen Änderungen der Austrittsarbeit ϕ/ϕ_s zusammengestellt. Diese Größe ist der Messung unmittelbar zugänglich; sie folgt aus den Steigungen der Fowler-Nordheim Kurven für die belegte und saubere Fläche und ist frei von irgendwelchen Annahmen über die Größe der Austrittsarbeit für die reine Oberfläche.

Die kleinste Änderung der Austrittsarbeit wurde für die {210} Regionen gefunden, die keine Facetten bilden, d.h. nicht als ausgeprägte Flächen vorhanden sind. Da die Änderung der Austrittsarbeit für die {110} Flächen nur wenig größer ist, erfolgt von ihnen noch genügend Emission, um im Feldelektronenmikroskop sichtbar zu bleiben, wenn die angelegte Feldstärke groß genug ist. Die Flächen mit hoher Austrittsarbeit erfahren auch eine große Änderung der Austrittsarbeit, daher ändert sich das Feldelektronenbild bei Adsorption nur wenig.

Die Änderung der Austrittsarbeit, wie sie aus Gesamtemissionsstrom-Spannungs-Kennlinien bestimmt wurde, stimmt in der Größenordnung mit den Werten überein, die für andere CO/Metall Adsorptionssysteme mit der gleichen Methode gefunden wurde. So fanden z. Bsp. Klein et al. für CO auf Niob den Wert 0,7 eV ²⁹⁾, auf Tantal 0,8 eV ³⁰⁾ und auf Rhenium 0,8 eV sowie auf Ruthenium 1,3 eV ³¹⁾. Engel und Gomer ³²⁾ fanden für Monoschichtbelegung von Wolfram bei 100 K den Wert 0,65 eV für die (100) Fläche, 0,85 eV für die (120), 0,95 eV für die (111), 1,10 eV für die (211) und 1,20 eV für die (110) Fläche. Mit der Schwingkondensatormethode fanden Christmann et al. für die Nickel (111) Fläche 1,31 eV ³³⁾ und für Iridium (110) den ~~Δφ~~ Wert 0,42 eV, der aus nicht geklärten Gründen kleiner ist als der mittels probe-hole Messungen gefundene ^{33a)}.

Für die Änderung des präexponentiellen Faktors $\Delta \log P$ wurden für alle Flächen kleine negative Werte gefunden. Eine Abschätzung unter Verwendung von Gleichung (3.21) und $\varepsilon \approx 2$, $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ³⁴⁾ und $N \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ liefert $\Delta \log P \approx -2,5$. Es besteht also zumindest der Größenordnung nach Übereinstimmung zwischen Modell und Messergebnissen.

Die Größe der emittierenden Fläche läßt sich aus geometrischen Überlegungen abschätzen. Dabei bleibt unberücksich-

tigt, daß die Elektronen beim Austritt aus der Spitze nicht nur eine Geschwindigkeitskomponente in radialer, sondern auch eine in tangentialer Richtung haben und Elektronen mit genügend großer tangentialer Geschwindigkeit auch in das Loch im Leuchtschirm eintreten können, wenn sie nicht aus der Fläche emittiert werden, die aus der Projektion des probe-holes auf die Spitze entsteht. Der Rand der Fläche, die bei probe-hole Messungen untersucht wird, ist nicht scharf, sondern diffus.

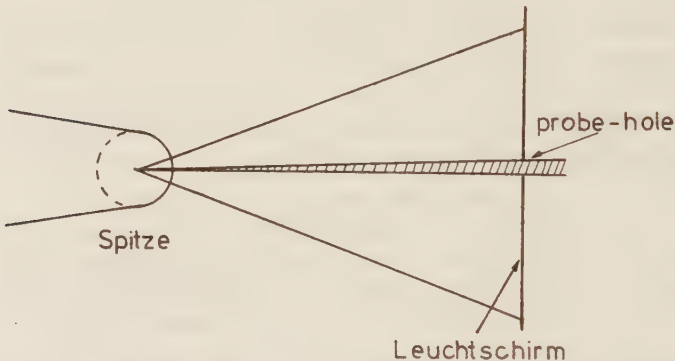


Abb. 3.12. Bestimmung der Größe der emittierenden Fläche aus der geometrischen Anordnung

Bei einem Abstand von der Spitze bis zum Leuchtschirm von ca. 40 bis 60 mm, je nach Stellung des Manipulators, und einem Krümmungsradius der Spitze von etwa $500 \text{ \AA}$ bis $1000 \text{ \AA}$, erfaßt man mit dem probe-hole von 1,5 mm Durchmesser eine Fläche, deren Größe zwischen $120 \text{ \AA}^2$ und $2500 \text{ \AA}^2$ liegt. Die Übereinstimmung zwischen der aufgrund geometrischer Überlegungen und der experimentell unter Benutzung der Fowler-Nordheim Theorie bestimmten Größe der emittierenden Fläche, die bei probe-hole Messungen unter-

sucht wird, ist voll befriedigend. Die Zahl der Atome, aus denen die Flächen bestehen, beträgt etwa 25 bis 300.

Da der Emissionsstrom sehr stark von der Austrittsarbeit abhängt, kann durch Messung der Änderung des Emissionsstroms bei Erhöhung der Temperatur der Spitze festgestellt werden, wann adsorbierte Teilchen desorbieren. Eine derartige Kurve ist in Abb. 3.14. dargestellt. Nach der bei thermischer Desorptionsspektroskopie verwendeten Abschätzung $T \cdot 6/100 = E_D$ kcal/mol, wobei T die Desorptionstemperatur in K ist, erhält man für die Aktivierungsenergie der CO-Desorption einen Wert von ca. 33,5 kcal/mol. Von Christmann und Ertl wurde für die Iridium (111) Fläche mittels thermischer Desorptionsspektroskopie ein Wert von 37,0 kcal/mol bestimmt ²³⁾. Plagge fand für die (110) Fläche einen Wert von 31,1 kcal/mol ^{23a)}. Mittels Feldemission wurde keine Abhängigkeit der Desorptionstemperatur für verschiedene Flächen der Iridiumspitze festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß wegen der kurzen Entfernungen zwischen den verschiedenen Flächen die adsorbierten Teilchen mühelos zu der Fläche mit der kleinsten Desorptionsenergie diffundieren und von dort desorbieren können.

Es wurde auch versucht, $\Delta\phi$ Werte für die Adsorption von Wasserstoff auf Iridium zu bestimmen. Diese Messungen führten jedoch nicht zum Erfolg, da die Meßwerte sehr stark streuten. Dies beruhte darauf, daß stets im Restgas vorhandenes CO wegen des großen Haftkoeffizienten für CO und der großen Änderung der Austrittsarbeit, die CO im Vergleich zum Wasserstoff hervorruft, vernünftige Messungen unmöglich machte. Es konnte lediglich festgestellt werden, daß bei Sättigungsadsorption von H₂ bei Zimmertemperatur die Austrittsarbeit um etwa 0,3 eV erhöht wurde. Aus der Abhängigkeit des Emissionsstroms von der Temperatur bei konstanter Spannung folgte eine Bindungsenergie von ca. 23 kcal/mol. Für H₂ auf Palladium wurden

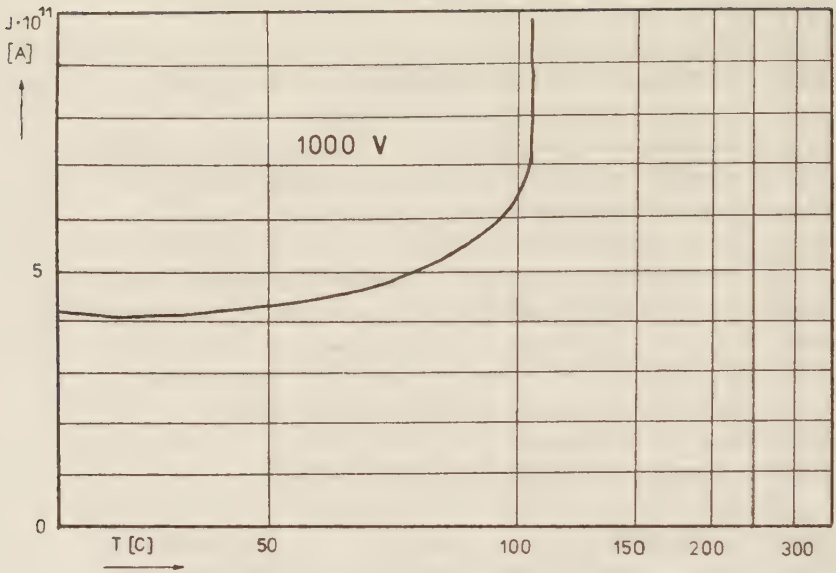


Abb. 3.13. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für eine mit Wasserstoff belegte Iridiumspitze

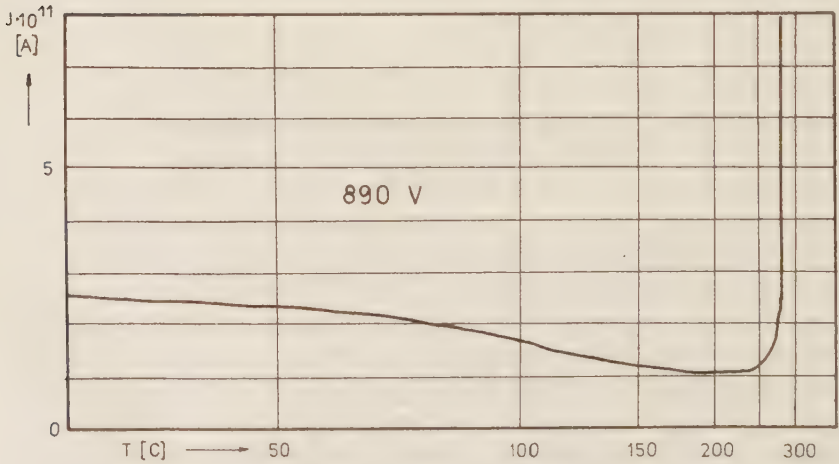


Abb. 3.14. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für eine mit CO belegte Iridiumspitze

Werte von 21 bis 23 kcal/mol ⁷⁰⁾ und für Wasserstoff
auf Nickel ebenfalls 21 bis 23 kcal/mol ⁷¹⁾ gefunden.

4. Feldelektronenenergieverteilung

4.1 Theoretische Grundlagen

4.1.1 Einführung

Messungen zur Ermittlung der Energieverteilung feld-emittierter Elektronen wurden schon zu Beginn der systematischen Erforschung von Feldemissionsvorgängen durchgeführt. Dahlstrom et al.²⁾ und E.W. Müller³⁵⁾ konnten mit schlecht auflösenden Analysatoren zeigen, daß die feldemittierten Elektronen praktisch ausschließlich aus dem Energiebereich unmittelbar am Fermi-niveau stammen. Fast 25 Jahre lang glaubte man, die Normalenergieverteilung zu messen, d.h. die Energieverteilung, die mit der Geschwindigkeitskomponente der Teilchen senkrecht zur Oberfläche, aus der Emission stattfindet, korreliert ist.

1959 fanden Young und E.W. Müller³⁶⁾ mit einem Gegenfeldanalysator, der ein erheblich besseres Auflösungsvermögen als die bis dahin existierenden hatte, experimentell eine schmalere Energieverteilung, als für die Normalenergieverteilung zu erwarten war. Sie erkannten, daß wegen der Geometrie des Feldes im Energieanalysator nicht die Normalenergieverteilung, sondern die Gesamtenergieverteilung gemessen wird³⁷⁾. Übersichtsartikel zu diesem Thema sind von Gadzuk und Plummer⁷²⁾ sowie Swanson und Bell⁷³⁾ erschienen.

4.1.2 Gesamtenergieverteilung bei reiner Oberfläche

Im Folgenden wird die Herleitung der Funktion für die Gesamtenergieverteilung feldemittierter Elektronen skizziert, wenn die Elektronen im Metall als freies Elektronengas behandelt werden können. Anschließend werden mögliche Abweichungen hiervon bei realen Metallen diskutiert.

Trifft ein Metallelektron auf die in Abb. 3.1. dargestellte Potentialbarriere an der Metalloberfläche auf, so kann es durch diese Barriere hindurchtunneln und somit aus dem Metall austreten. Für den Potentialverlauf gilt

$$V(x) = -V_0 \quad \text{für } x < 0 \quad (4.1)$$

$$V(x) = -\frac{e^-}{4x} - eFx \quad \text{für } x > 0 \quad (4.2)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist nur von der Energie W abhängig, die mit der Bewegung des Elektrons in x -Richtung verbunden ist, d.h.

$$W = E - \frac{p_y^2}{2m} - \frac{p_z^2}{2m} \quad (4.3)$$

$$= \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad (4.4)$$

E ist dabei die Gesamtenergie des Elektrons. Die Gesamtenergieverteilung dj/dE erhält man durch Multiplikation der Flächenstoßrate mit der Tunnelwahrscheinlichkeit $D(W)$ und Integration über alle Energien W , die bei einer bestimmten Gesamtenergie möglich sind. Unter der Flächenstoßrate $N(W, E)$ versteht man die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Grenzfläche Metall/Vakuum auftretenden Elektronen, deren Gesamtenergie E und deren in der Bewegung in x -Richtung steckende Energie W ist:

$$j'(E) = \frac{dj}{dE} = e \int_{W=0}^{W=E} N(W, E) D(W) dW \quad (4.5)$$

j ist die Stromdichte und e die Elementarladung.

Für die Flächenstoßrate des freien Elektronengases gilt^{21,37)}

$$N(W, E) = \frac{4\pi m}{h^3} \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \quad (4.6)$$

Hiermit folgt für die Gesamtenergieverteilung

$$j'(E) = \frac{dj}{dE} = \frac{4\pi me}{h^3 \exp[(E - E_F)/kT] + 1} \int_{V=0}^{W=E} D(W) dW \quad (4.7)$$

E_F ist die Fermienergie und m die Elektronenmasse. $D(W)$ ist bereits aus Gleichung (2.1) aus der WKB-Näherungslösung der Schrödingergleichung für beliebigen Verlauf von $V(x)$ bekannt.

$$D(W) = \exp \left[- \int_{x_1}^{x_2} \left\{ \frac{8m}{h^2} [V(x) - W] \right\}^{1/2} dx \right] \quad (4.8)$$

Diese Gleichung ist nur gültig, wenn W erheblich kleiner als $V_{\max}$, das Maximum der Potentialbarriere, ist. Dies trifft für Feldemission bei nicht zu hoher Temperatur zu (vgl. 3.1.5). Da die Elektronen Energien in der Größenordnung der Fermienergie haben, kann der Exponent in $D(W)$ in eine Potenzreihe um E_F entwickelt und die Entwicklung nach den ersten zwei Gliedern abgebrochen werden. Hierdurch wird die analytische Integration über $D(W)$ ermöglicht. (Diese Näherung ist nicht mehr zulässig, wenn mit einem Zylinder oder Kugelanalysator Energieverteilungen gemessen werden, da dann auch noch Elektronen mit relativ großen Energien unterhalb des Fermi-niveaus nachgewiesen werden können). Man erhält

$$D(W) \simeq \exp \left[-c + (W - E_F)/d \right] \quad (4.9)$$

$$\text{mit} \quad c = \frac{4(2m\phi^3)^{1/2}}{3 h eF} f(y) \quad (4.10)$$

Die Bedeutung von d wurde schon in Gleichung (3.11) erläutert. Einsetzen von (4.9) in (4.7) und Integration liefert für die Gesamtenergieverteilung:

$$j'(E) = \frac{dj}{dE} = \frac{4\pi med}{h^3} \frac{\exp(-c - E_F/d) \exp E/d}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \quad (4.11)$$

Integration von (4.11) über alle Gesamtenergien bei $T = 0$ K liefert die Fowler-Nordheim Gleichung (vgl. (3.1)).

$$J_0 = \frac{4\pi med^2}{h^3} \exp(-c) \quad (4.12)$$

J_0 ist die gesamte Stromdichte bei 0 K. Wählt man als Energienullpunkt die Fermienergie, dann läßt sich die Gleichung (4.11) für die Gesamtenergieverteilung in der sehr einprägsamen Form

$$j'(\xi) = \frac{dj}{d\xi} = \frac{J_0}{d} \frac{\exp \xi/d}{\exp(\xi/kT) + 1} \quad (4.13)$$

schreiben, wobei $\xi = E - E_F$ ist.

Bei 0 K fällt der Strom vom Maximum am Fermi-niveau mit wachsendem Abstand zum Fermi-niveau exponentiell ab, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell abnimmt (Abb. 4.1.). Die Verteilung wird bei höherer Temperatur durch das Verhalten der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion so verändert, daß auch Elektronen oberhalb des Fermi-niveaus emittiert werden. Da die Elektronen aus einem sehr schmalen Energiebereich dicht am Fermi-niveau tunneln, reagiert die Energieverteilung der Feldelektronen recht empfindlich auf Änderung der Temperatur und damit der Fermi-Dirac Funktion.

Bei gleicher Gesamtmission nimmt mit steigender Temperatur die Höhe des Maximums der Gesamtenergieverteilung stark ab. Es wird gleichzeitig zu Werten unterhalb des Fermi-niveaus verschoben.

$$\xi_{\max} = -kT \ln(d/kT - 1) \quad (4.14)$$

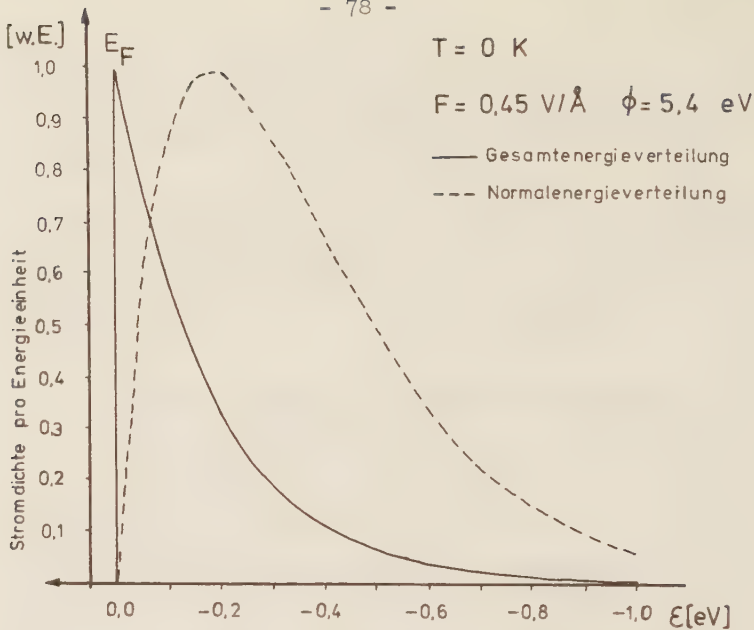


Abb. 4.1. Gesamtenergieverteilung und Normalenergieverteilung für feldemittierte Elektronen. Das Maximum beider Kurven wurde willkürlich 1 gesetzt

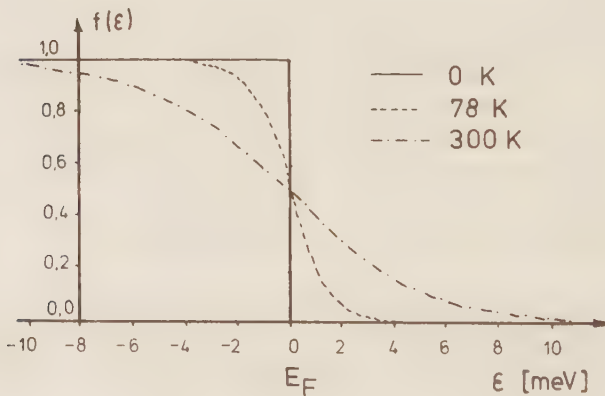


Abb. 4.2. Verhalten der Fermi-Dirac Funktion in der Nähe des Fermi-niveaus bei Änderung der Temperatur

Die Halbwertsbreite der Gesamtenergieverteilung für 0 K ist:

$$\epsilon_0 = d \ln 2 = 6,76 \cdot 10^{-9} \frac{F}{\phi^{1/2} t(y)} \text{ [eV]} \quad (4.15)$$

Der analytische Ausdruck ist für höhere Temperaturen für eine praktische Anwendung zu komplex. Es bleibt jedoch das Verhalten bestehen, daß die Halbwertsbreite mit wachsender Feldstärke zunimmt und mit zunehmender Austrittsarbeit kleiner wird. Die Halbwertsbreiten für Temperaturen oberhalb 0 K kann man graphisch aus den nach (4.13) berechneten Gesamtenergieverteilungen ermitteln.

Warum wird bei der Feldelektronenenergieanalyse die Gesamtenergieverteilung gemessen und nicht die Normalenergieverteilung, obwohl doch die Tunnelwahrscheinlichkeit von der Normalkomponente des Impulses eines auf die Metalloberfläche auftreffenden Elektrons abhängt und die Elektronen nach dieser Größe durch den Potentialwall "gefiltert" werden?

Das elektrische Feld an der Oberfläche einer Spitze ist radialsymmetrisch und nur eine Funktion von r .

$$F(r) = F_0 (r_0/r)^2 \quad (4.16)$$

F_0 ist die Feldstärke an der Oberfläche, die nach Gleichung (2.4) bestimmt werden kann; r_0 ist der Spitzenradius. Die potentielle Energie eines Elektrons läßt sich aus der folgenden Gleichung ermitteln:

$$V(r) = -e \int_{r_0}^r F(r') dr' = e r_0 F_0 \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right) \quad (4.17)$$

Ein emittiertes Elektron hat unmittelbar nach dem Durchtunneln der Potentialbarriere eine radiale Geschwindigkeitskomponente v_x und eine tangentielle Geschwindigkeits-

komponente v_t , deren Größe mit der Energie $E - p_x^2/2m$ verknüpft ist. Daß v_x jetzt als radiale Geschwindigkeitskomponente bezeichnet wird, ist kein Widerspruch zur Definition von v_x . Bei der Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit wird davon ausgegangen, daß die Potentialbarriere klein im Vergleich zur Krümmung der Oberfläche ist und der Tunnelvorgang deshalb als eindimensionales Problem behandelt werden kann. Die Energieanalyse erfolgt nach Durchtritt der Elektronen durch ein probe-hole, das sich in einigen Zentimetern Entfernung von der Spitze befindet. Bei der makroskopischen Betrachtung dieses Vorgangs geht die Geometrie der Meßanordnung entscheidend in die Überlegungen ein.

In einem Zentralfeld ist der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße. Er wird bei der Feldemission durch die anfängliche transversale Geschwindigkeit $v_t(r_0)$ eines Elektrons bestimmt:

$$L = r_0 m v_t(r_0) = \text{const} . \quad (4.18)$$

Mit dieser Gleichung erhält man für die transversale Geschwindigkeit als Funktion des Abstandes vom Koordinatenursprung

$$v_t(r) = v_t(r_0) \frac{r_0}{r} . \quad (4.19)$$

Für die Energie, die in der transversalen Bewegung steckt, folgt:

$$E_t(r) = \frac{m v_t(r_0)^2}{2} (r_0/r)^2 = E_t(r_0) (r_0/r)^2 . \quad (4.20)$$

Hieraus ergibt sich, daß wegen des Drehimpulserhaltungssatzes transversale Energie rasch in radiale Energie umgewandelt wird, da die Gesamtenergie, die das Elektron nach dem Tunneln hatte, erhalten bleiben muß.

In einer Entfernung von $r = 10r_0$ (Wellenlänge für sichtbares Licht) sind bereits 99% der ursprünglichen transversalen in radiale Energie umgeformt worden. Wenn das Elektron durch das probe-hole hindurchtritt, hat es nur noch den 10^{-10} ten Teil der transversalen Energie, die es an der Oberfläche hatte.

Aus diesem Grund wird die Gesamtenergieverteilung und nicht die Normalenergieverteilung mit einem Feldelektronenenergieanalysator gemessen. Dieser hat zwangsläufig sphärische Symmetrie, da man zur Erzeugung der notwendigen elektrischen Feldstärken Spitzen mit kleinem Krümmungsradius benötigt und den Kollektor nicht Bruchteile der Lichtwellenlänge von der Spitze entfernt anbringen kann.

4.1.3 Einfluß der Bandstruktur auf die Gesamtenergieverteilung bei reiner Oberfläche

Gleichung (4.13) für die Gesamtenergieverteilung gilt für das freie Elektronengas. Sind die Flächen konstanter Energie im k -Raum keine Kugeln, d.h. ist E nicht proportional k^2 , so erhält man Abweichungen von (4.13), die zuerst von Stratton³⁸⁾ diskutiert wurden. Es ergibt sich

$$\frac{dj}{dE} = \frac{4\pi em}{h^3 \exp[(E - E_F)/kT + 1]} \left[\int_0^E \exp(-f(x)) dE_x - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{E_t}^{E - E_t \cos \phi} \exp(-f(x)) dE_x \right] \quad (4.21)$$

E_x ist die mit der Bewegung des Teilchens in x -Richtung verbundene Energie. Diese ist allgemein

$$E_x = E(\underline{k}) - E_t \quad (4.22)$$

wobei E_t die in der transversalen Bewegung steckende

Energie ist. Da die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen E und $\underline{k}$ eine Bandstrukturberechnung bedeutet, ist im allgemeinen die Berechnung von E_x ein diffiziles Problem. Die Bedeutung von ϕ entnehme man Abb. 4.3. Diese stellt die Projektion einer nicht sphärischen Fläche konstanter Energie auf die von k_z und k_y aufgespannte Ebene senkrecht zur Projektionsrichtung in Emissionsrichtung dar. $E_t^{\max}$ ist der Maximalwert von E_t für ein bestimmtes ϕ .

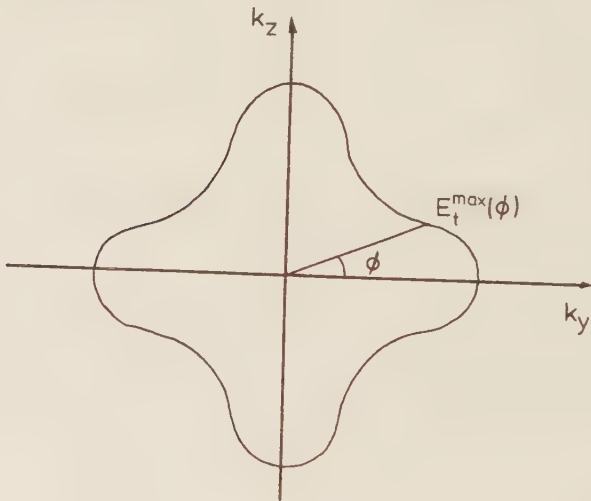


Abb. 4.3. Projektion einer nicht sphärischen Fläche konstanter Energie in die k_x -Richtung

Gleichung (4.21) reduziert sich für das freie Elektronengas auf (4.7), da für E_x Gleichung (4.4) Gültigkeit besitzt, d.h. $E_x = W$ ist. Für sphärische Flächen konstanter Energie ist $E_t^{\max} = E$, und der zweite Summand in Gleichung (4.21), der als Bandstrukturintegral bezeichnet wird,

verschwindet. Das Integral liefert nur dann einen nennenswerten Beitrag, wenn die Fläche konstanter Energie erheblich von der Kugelform abweicht, also $E \rightarrow E_t^{\max}$ groß ist.

Feldemission aus Übergangsmetallen mit s- und d-Bändern wurde von Gadzuk ³⁹⁾ theoretisch behandelt. Für d-Elektronen wurde die Tunnelwahrscheinlichkeit $D(W)$ neu berechnet, da die d-Elektronen durch eine zusätzliche Zentrifugalpotentialbarriere $V(r) = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ am Austritt aus dem Metall gehindert werden.

Als Resultat seiner Überlegung fand Gadzuk, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen aus dem $(n-1)d$ -Band gegenüber der für s-Elektronen aus dem ns-Band bei gleicher Energie der Elektronen um den Faktor 10^{-2} kleiner ist. Ähnliche Ergebnisse wie Gadzuk erhielten Politzer und Cutler ^{40,41)}, die Rechnungen speziell für ferromagnetisches Nickel durchführten, welche für d-Elektronen eine um den Faktor $6 \cdot 10^{-3}$ bis 0,15 verkleinerte Tunnelwahrscheinlichkeit ergaben. Hagstrum ⁴²⁾ fand mittels der Ionenneutralisationsspektroskopie, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit aus dem d-Band um 1/40 kleiner als aus dem s-Band ist, wodurch die obigen Ergebnisse für Feldemission untermauert werden.

Feldemittierte Elektronen sind folglich überwiegend Elektronen, die aus dem s-Band stammen. Zwar ist i.a. die Zustandsdichte für d-Bänder größer als für s-Bänder, aber dadurch wird die wesentlich kleinere Tunnelwahrscheinlichkeit für d-Elektronen gegenüber s-Elektronen nicht kompensiert. Da s-Elektronen sich praktisch wie freie Elektronen verhalten, ist es nicht verwunderlich, daß nur in wenigen Fällen eine Abweichung der Gesamtenergieverteilung von der für das freie Elektronengas erhalten wird und das Fowler-Nordheim Modell so erfolgreich für die quantitative Beschreibung der Feldemission herangezogen werden kann.

So fanden z. Bsp. Dionne und Rhodin ⁴³⁾ in der Gesamtenergieverteilung von Iridium nur bei Emission aus der (111) Fläche eine deutliche Abweichung vom Verhalten des freien Elektronengases, die auf die Bandstruktur des Ir zurückgeführt wird. Eine geringe Abweichung von der Gesamtenergieverteilung des freien Elektronengases wurde von den gleichen Autoren für die Platin (111) Fläche gefunden (flaches Maximum ca. 0,8 eV unterhalb E_F). Emission von Rhodium aus der (111) Fläche und Palladium aus derselben Fläche zeigte keine Abweichung vom Verhalten des freien Elektronengases.

Bei reinen Wolframoberflächen zeigt die Gesamtenergieverteilung der (100) Fläche eine stärkere Emission im Vergleich zum freien Elektronengas mit einem Maximum bei 0,37 eV unterhalb E_F , das zuerst von Swanson et al. gefunden wurde ⁷⁴⁾ und auf einen Oberflächenzustand zurückgeführt wird ⁴⁴⁾. Alle anderen Wolframflächen verhalten sich normal, d.h. man findet keine größere Abweichung gegenüber der Gesamtenergieverteilung, wie sie mit Gleichung (4.13) für das freie Elektronengas berechnet werden kann. Nur mit empfindlichen Zylinder- oder Kugelanalysatoren lassen sich einige sehr geringfügige Abweichungen feststellen ^{72,45,46)}. Molybdän zeigt bei Messung der Gesamtenergieverteilung ein dem Wolfram analoges Verhalten ⁴⁷⁾, das Maximum des Peaks bei Emission aus der (100) Richtung liegt 0,15 eV unterhalb E_F .

Gesamtenergieverteilungen von Elektronen, die aus Halbleitern feldemittiert wurden, zeigen ein stark vom freien Elektronengas abweichendes Verhalten. Messergebnisse liegen vor für Silizium ^{48,49)} und Germanium ⁵⁰⁾.

4.1.4 Änderung der Gesamtenergieverteilung bei Adsorption

Befinden sich adsorbierte Teilchen auf der Oberfläche, erfolgt eine erhebliche Änderung des Potentialverlaufs, wie

in Abb. 4.4. dargestellt ist. Die hierdurch hervorgerufenen möglichen Änderungen der Gesamtenergieverteilung wurden zuerst von Duke und Alferieff ⁵¹⁾ diskutiert.

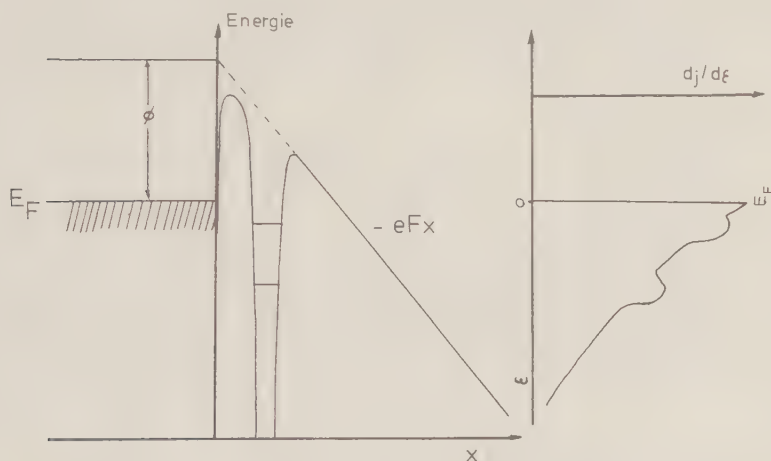


Abb. 4.4. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs für Elektronen an einer Metalloberfläche in Gegenwart eines adsorbierten Teilchens, und die resultierende Energieverteilung der Feldelektronen.

Danach kann ein Elektron entweder über ein elektronisches Niveau eines adsorbierten Teilchens tunneln (Resonanz-tunnelung), oder es tunnelt direkt, wenn bei der betreffenden Energie des Leitungsbandelektrons kein elektronisches Niveau im adsorbierten Teilchen vorhanden ist. Da die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron vom Metall ins Vakuum bei Resonanztunnelung sehr viel größer als beim direkten Tunneln ist, hat die Energieverteilung eine Struktur, wie sie in Abb. 4.4. schematisch darge-

stellt ist.

Duke und Alferieffs Berechnungen wurden für metallische Adsorbate von Gadzuk präzisiert⁵²⁾. Er fand, daß die elektronischen Niveaus bei Adsorption von Metallen auf Metallen im Vergleich zum freien Atom angehoben und verbreitert werden, wie Abb. 4.5. zeigt.

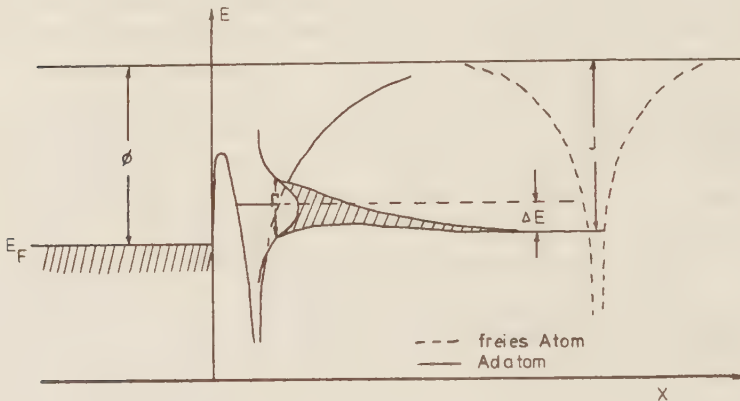


Abb. 4.5. Schematische Darstellung der Anhebung eines Energieniveaus um ΔE und Verbreiterung des Niveaus auf die Halbwertsbreite Γ bei Adsorption eines Metallatoms auf einer Metalloberfläche, Potentialverlauf ohne Gegenwart eines äußeren elektrischen Feldes⁵²⁾

Um die Änderung der Energieverteilung gegenüber der für das freie Elektronengas berechneten zu verdeutlichen, ist es zweckmäßig, den Quotienten aus den beiden Verteilungen zu bilden.

$$R(E) = \frac{dj/dE}{dj_0/dE} \quad (4.23)$$

Hierdurch wird die Abhängigkeit der Gesamtenergievertei-

lungen von der exponentiellen Abnahme der Tunnelwahrscheinlichkeit mit wachsendem Abstand zum Fermi-niveau eliminiert. Nimmt man Gesamtenergieverteilungen nach partieller Belegung der emittierenden Fläche auf, muß (4.23) mit dem Verhältnis des Flächenbedarfs der adsorbierten Teilchen A_a zur Gesamtfläche A_o korrigiert werden ⁵³⁾. Wenn $R(\xi)$ bei Emission nur durch adsorbierte Teilchen gemessen wird und $r(\xi)$ bei teilweiser Belegung, gilt:

$$R(\xi) = r(\xi) \frac{A_o}{A_a} \quad (4.24)$$

Als Beispiel für theoretisch berechnete Änderungen der Gesamtenergieverteilung seien Ergebnisse von Plummer und Young ⁵³⁾ zitiert. In Abb.4.6. ist für ein bestimmtes Modellpotential $R(\xi)$ getrennt für Resonanztunnelung und direktes Tunneln aufgetragen.

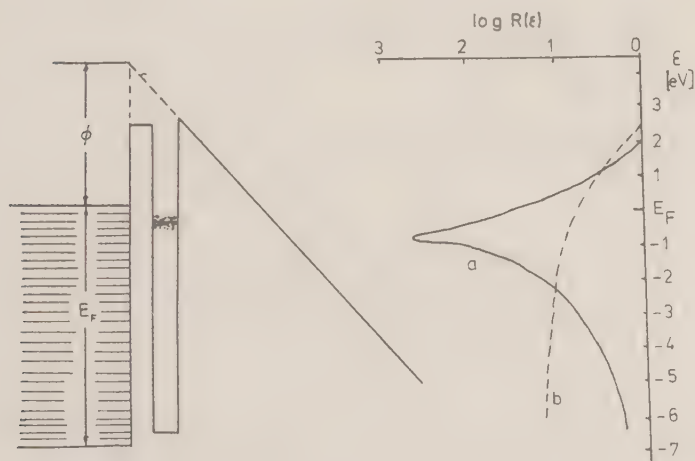


Abb. 4.6. Eindimensionales Modellpotential und Verlauf von $R(\xi)$ für Resonanztunnelung und direktes Tunneln (Kurve a bzw. b) ⁵³⁾

Abb. 4.7. zeigt den Einfluß der Halbwertsbreite des elektronischen Niveaus auf die Gesamtenergieverteilung. $R(\epsilon)$ weicht nur dann deutlich von 1 ab, wenn im adsorbierten Teilchen ein schmales Niveau dicht unter dem Fermi-niveau vorhanden ist.

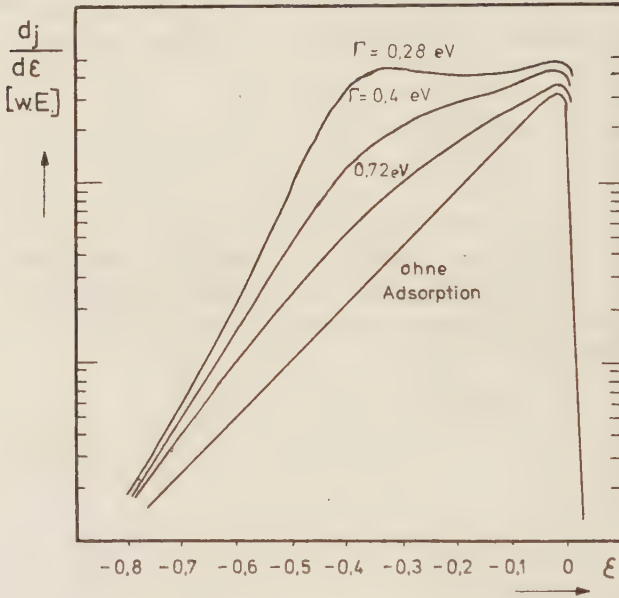


Abb. 4.7. Gesamtenergieverteilungen bei Adsorption eines Teilchens mit einem Energieniveau 0,4 eV unterhalb E_F bei verschiedenen Halbwertsbreiten Γ des Niveaus ⁵³⁾

Gadzuks Berechnungen stimmen mit Meßergebnissen von Plummer und Young zur Adsorption von Ba, Sr und Ca auf Wolfram ⁵³⁾, sowie Zr auf Wolfram ⁵⁴⁾, befriedigend überein. Der ausgeprägte Einfluß der Resonanztunnelung auf die Gesamtenergieverteilung bei Adsorption von Ba, die geringfügige Änderung bei Adsorption von Ca auf W, sowie die

nicht meßbare Änderung für $\bar{S}_r$ auf W , lassen sich theoretisch deuten.

Alle bisher zitierten Ergebnisse gelten nur für die Adsorption von Metallatomen auf Metallen. Für neutrale adsorbierte Teilchen sind mit analoger Zuverlässigkeit Berechnungen der Gesamtenergieverteilungen nicht möglich. Es fehlt in der Literatur nicht an Ansätzen hierzu ^{55,56)}. Es scheint jedoch in Verallgemeinerung der Resultate für Metallsysteme der Schluß erlaubt, daß auch bei neutralen adsorbierten Teilchen ein merklicher Einfluß der Resonanztunnelung auf die Gesamtenergieverteilung nur dann zu erwarten ist, wenn schmale elektronische Niveaus dicht am Fermi-niveau existieren.

Außer durch Resonanz- und direkter Tunnelung kann die Gesamtenergieverteilung bei Adsorption durch zwei weitere Prozesse verändert werden, nämlich durch inelastische Elektron-Phonon und Elektron-Elektron Wechselwirkung. Der erstgenannte Vorgang und die resultierende Energieverteilung werden durch Abb. 4.8. illustriert. Elektronen, die mit der Energie ϵ aus dem Metall tunneln, werden durch Anregung einer Schwingung der Energie $h\nu$ des adsorbierten Teilchens bei $\epsilon - h\nu$ in der Energieverteilung registriert. Oberhalb der Energie $\epsilon - h\nu$ tunneln weniger Elektronen als ohne Elektron-Phonon Wechselwirkung, unterhalb $\epsilon - h\nu$ dafür mehr, so daß eine Struktur in der Energieverteilung entsteht. Flood hat gezeigt ⁵⁷⁾, daß selbst bei Monoschichtbelegung nur ein kleiner Einfluß auf die Gesamtenergieverteilung zu erwarten ist, d.h. eine Abweichung um etwa 1% von der Energieverteilung ohne Elektron-Phonon Wechselwirkung. Plummer und Bell haben für die Systeme H_2 auf W und D_2 auf W Schwingungsanregung bei Feldemission durch Messung der Gesamtenergieverteilung nachweisen können ⁵⁸⁾.

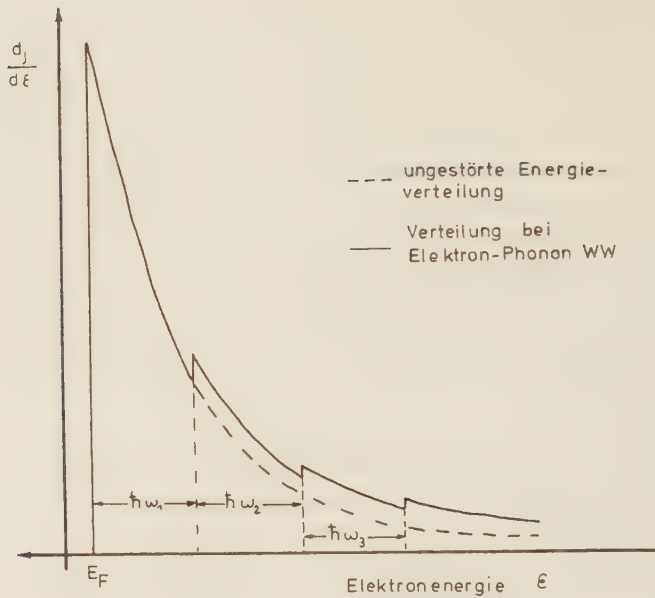


Abb. 4.8. Änderung der Gesamtenergieverteilung bei inelastischer Elektron-Phonon Wechselwirkung

Der zweite Effekt betrifft die Änderung der Gesamtenergieverteilung bei Adsorption durch inelastische Elektron-Elektron Wechselwirkung. Es ist prinzipiell möglich, daß ein Elektron Energie abgibt oder aufnimmt, wie in Abb. 4.9. schematisch gezeigt ist. Beide Fälle sind in der Tat beobachtet worden. Swanson und Crouser ⁵⁹⁾ fanden bei der Energieanalyse von durch große organische Moleküle wie Pentacen und Phthalocyanin feldemittierten Elektronen sehr starke Abweichungen von der Gesamtenergieverteilung des freien Elektronengases. Ihre Ergebnisse wurden von Schütt et al. bestätigt ⁶⁰⁾. In beiden Fällen wurde auch Feld-

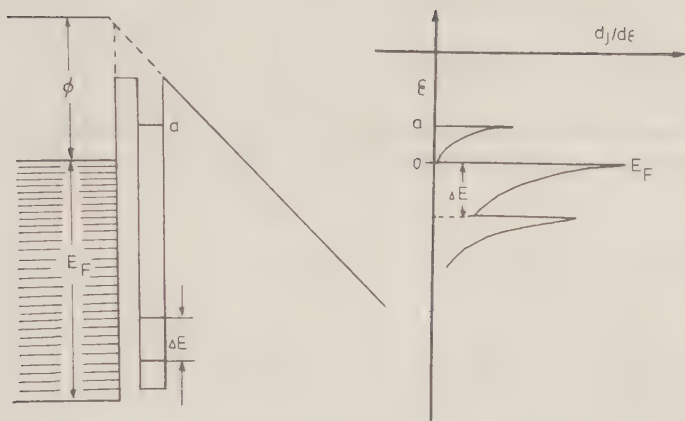


Abb. 4.9. Schematische Darstellung der Energieverteilung bei inelastischer Elektron-Elektron Wechselwirkung. Bei Anregung der Elektronen auf das Niveau a kann auch Emission von oberhalb des Fermi-niveaus erfolgen.

emission von weit oberhalb des Fermi-niveaus gefunden. Die Ergebnisse lassen sich durch inelastische Elektron-Elektron Wechselwirkung deuten.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Der Gegenfeldanalysator

4.2.1.a Prinzip des Gegenfeldanalysators

Die Wirkungsweise eines Gegenfeldanalysators⁶¹⁾ zur Energieanalyse von geladenen Teilchen wird in Abb. 4.10. verdeutlicht.

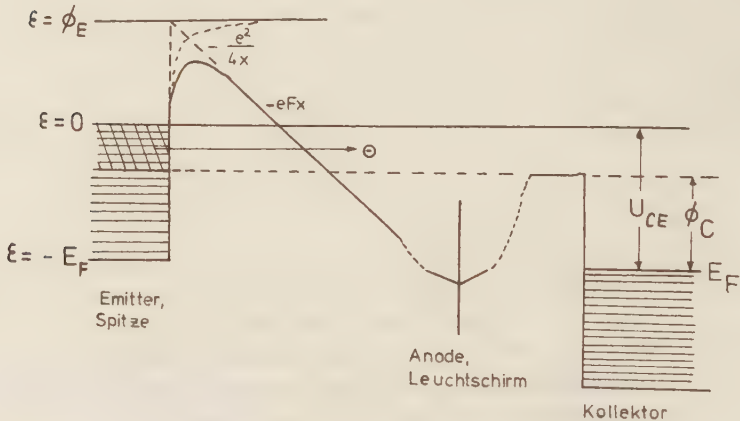


Abb. 4.10. Potentialverlauf für Elektronen beim Gegenfeldanalysator; die aus dem schraffierten Gebiet austretenden Elektronen können in den Kollektor eintreten.

Die aus der Spitze via Tunneleffekt austretenden Elektronen werden auf dem Weg zur Anode auf ihre maximale kinetische Energie beschleunigt. Nach Passieren des probeholes werden die Elektronen abgebremst. Da die Feldstärke am Kollektor einen Elektronendurchtritt via Tunneleffekt nicht gestattet, muß das Potential des Kollektors gegenüber dem des Emitters so weit abgesenkt werden, daß die

Elektronen über das Vakuumniveau in den Kollektor eintreten können. Wenn also $eU_{CE} = \phi_C$ ist (Emitter negativ gegenüber Kollektor), können gerade Elektronen vom Fermi-niveau des Emitters in den Kollektor eintreten. Man hat hiermit eine Möglichkeit, Austrittsarbeiten absolut zu bestimmen ²⁸⁾, indem man feststellt, bei welcher Spannungsdifferenz zwischen Emitter und Kollektor die aus dem Emitter tunnelnden Elektronen in den Kollektor eintreten können.

Vergrößert man die Spannungsdifferenz zwischen Emitter und Kollektor, können auch Elektronen, die von Niveaus unterhalb des Fermi-niveaus getunnelt sind, in den Kollektor eintreten, bis schließlich alle austretenden Elektronen so wenig retardiert werden, daß sie in den Kollektor gelangen können. Es resultiert eine Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie in Abb. 4.11. dargestellt ist. Durch Differenzieren dieser Kennlinie nach U_{CE} erhält man die Energieverteilungsfunktion, d.h. die Änderung des Stromes mit der Energie (Abb. 4.11.).

An dieser Stelle sei auf eine prinzipiell nicht eliminierbare Schwierigkeit bei der Verwendung eines Gegenfeldanalysators hingewiesen. Es treten i.a. nicht sämtliche ankommenden Elektronen in den Kollektor ein, da ein Teil reflektiert werden kann. Es gilt

$$I_C = I_G(1 - g(\xi)) \quad (4.25)$$

I_C ist der in den Kollektor eintretende Strom; I_G der insgesamt ankommende Strom, und $g(\xi)$ der Reflexionskoeffizient, der eine Funktion der Energie ist. Differenziation von (4.25) nach der Energie liefert:

$$\frac{dI_C}{d\xi} = \left[1 - g(\xi)\right] \frac{dI_G}{d\xi} - I_G \frac{dg(\xi)}{d\xi} \quad (4.26)$$

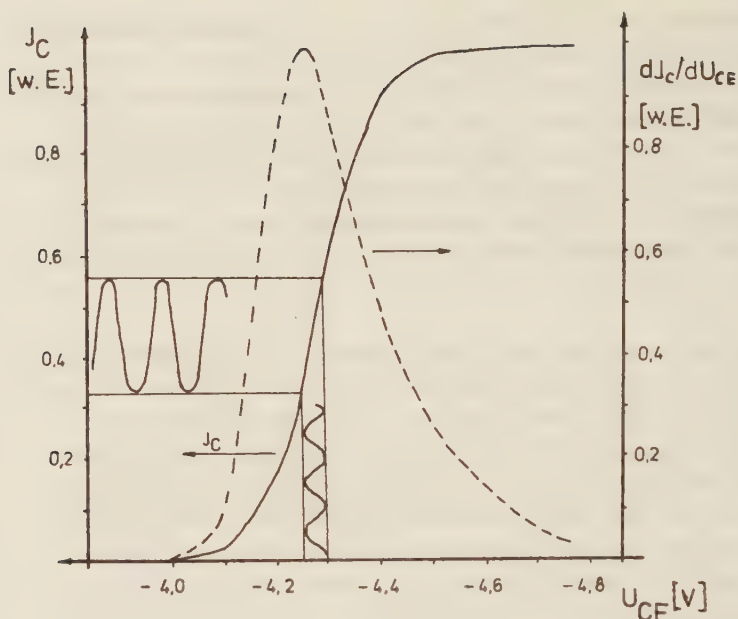


Abb. 4.11. Kollektorstrom I_C als Funktion der Kollektor-Emitter-Spannung U_{CE} und die hieraus resultierende Energieverteilung. Durch Modulation von U_{CE} kann diese durch Messung von $I_{C\omega}$ direkt erhalten werden.

Die Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten von der Energie kann Strukturen in der Energieverteilung vortäuschen. Glücklicherweise ist in dem schmalen Energiebereich, der bei der Feldelektronenenergieanalyse mit einem Gegenfeldanalysator der Messung zugänglich ist, $dI_C/d\epsilon \gg d\rho(\epsilon)/d\epsilon$. Jedoch sind bei Änderung der Spannung Emitter-Kollektor über mehrere Volt aufgrund der Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten von der Energie Änderungen in I_C von Strayer et al. ²⁸⁾ gefunden worden.

Es ist denkbar, daß $\rho(\epsilon)$ auch von der Oberflächenbe-

schaffenheit abhängig ist, sich also bei Adsorption ändern kann. Messungen hierzu mit Feldemissionskathoden sind aus der Literatur nicht bekannt. Will man Energieverteilungsänderungen infolge Adsorption messen, sollte sich die Oberflächenbeschaffenheit nicht ändern. Da auf Gold bei Zimmertemperatur keine Gase adsorbieren, ist eine Vergoldung des Kollektors sinnvoll.

Treffen Elektronen schräg auf die Kollektoroberfläche auf, können sie nur eintreten, wenn ihre Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Kollektoroberfläche mindestens gleich der Kollektoraustrittsarbeit ist. Da bei der Feldelektronenenergieanalyse gerade die Elektronen gemessen werden sollen, deren Gesamtenergie gleich der Austrittsarbeit des Kollektors ist, muß man dafür sorgen, daß die Elektronen stets senkrecht auftreffen.

4.2.1.b Der van Oostrom Analysator

Ein Analysator, der diese Bedingung erfüllt, wurde von van Oostrom entwickelt ²⁰⁾ (Abb. 4.12. und 4.14.). Die aus der auf niedrigem Potential liegenden Spitze austretenden Elektronen werden in Richtung der gleichzeitig als Leuchtschirm dienenden Anode beschleunigt. Ein kleiner Teil tritt durch das probe-hole, wird hinter diesem retardiert und im halbkugelförmigen Kollektor gesammelt. Das Loch in der Anode übt einen Linseneffekt auf die Elektronen aus. Es entsteht ein Bild der emittierenden Fläche, d.h. die Elektronen werden nahezu auf einen Punkt abgebildet. Dieser Brennpunkt befindet sich fast im Mittelpunkt des halbkugelförmigen Kollektors. Da die Elektronen den Brennpunkt radial verlassen, treffen sie exakt senkrecht auf die Oberfläche auf, vorausgesetzt, diese ist glatt genug.

Die zwischen Anode und Kollektor befindliche Elektrode dient als Fokussierelektrode. Durch Anlegen einer Spannung, die einen bestimmten Bruchteil der Anodenspannung

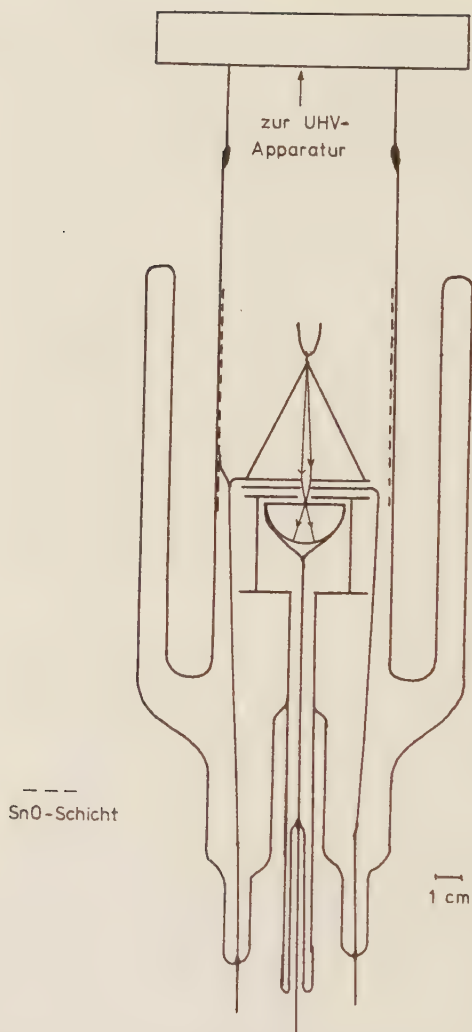


Abb. 4.12. Spezialdewargefäß mit
van Oostrom Energieanalysator

beträgt, wird der Strahlengang so verändert, daß der Brennpunkt exakt im Krümmungsmittelpunkt des Kollektors liegt. Dies ist notwendig, da es nicht möglich ist, den Analysator mit einigen tausendstel Millimeter Maßhaltigkeit zusammenzubauen.

Der Kollektor selbst wird sorgfältig abgeschirmt, damit sich im Raum zwischen Fokussierelektrode und Kollektor möglichst kein elektrisches Feld befindet. Dies könnte die sehr langsamen Elektronen so ablenken, daß sie nicht mehr senkrecht auf den Kollektor auftreffen. Aus diesem Grund ist auch die Abschirmung gegen Magnetfelder notwendig. Kollektor und die Abschirmung gegen elektrische Felder müssen aus Material mit der gleichen Austrittsarbeit bestehen, um Felder aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeit zu vermeiden. Daher wurden beide elektrolytisch vergoldet.

Da der Kollektor keine ebene einkristalline Oberfläche besitzt, treffen die Elektronen auf Bereiche mit unterschiedlicher Austrittsarbeit auf. Dies stellt in der Praxis keine Schwierigkeit dar, da die Unterschiede in den Austrittsarbeiten sehr klein sind. Jedoch wird hierdurch das zu erreichende Auflösungsvermögen begrenzt. Da andere Fehlerquellen, wie Rauigkeit der Kollektoroberfläche, schwaches Restmagnetfeld, nicht exakte Fokussierung und vor allem nicht exakte Justierung des gesamten Analysatorsystems das Auflösungsvermögen stärker beeinflussen als die Unterschiede in der Austrittsarbeit, kann man diese in Kauf nehmen.

4.2.1.c Der Manipulator

Das Hauptproblem bei der Justierung des Analysators besteht darin, daß sich die Feldemissionsspitze genau auf seiner Achse befinden muß, um optimales Auflösungsvermögen zu erreichen. Außerdem soll die Spitze manipulierbar

sein, um verschiedene Flächenbereiche auf das Loch im Leuchtschirm ausrichten zu können. Eine einfache Lösung für den Manipulator, wie bei der Messung der Fowler-Nordheim Kurven in 3.2.1, scheidet aus. Es bieten sich drei Möglichkeiten der Ablenkung an, ohne daß die Spitze von der Analysatorachse entfernt werden muß:

Die magnetische Ablenkung, von van Oostrom²⁰⁾, sowie Swanson und Crouser⁷⁴⁾ benutzt, hat den Vorteil, daß die Gesamtenergie der Elektronen nicht verändert wird, da die Lorentz-Kraft $\underline{K} = e \underline{v} \times \underline{B}$ stets senkrecht auf $\underline{v}$ steht. Es ist allerdings nur schlecht möglich, Fowler-Nordheim Kurven aufzunehmen, da bei jeder Anodenspannungsänderung die Stärke des Magnetfeldes nachreguliert werden muß, weil sonst der Strom von einem anderen Bereich der Spitzenoberfläche durch das probe-hole fließt. Außerdem läßt sich der Raum zwischen Fokussierelektrode und Kollektor nur sehr schlecht gegen das Magnetfeld der Ablenkspule abschirmen, so daß eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens eintreten kann.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Ablenkung durch ein elektrostatisches Quadrupolfeld, das durch vier dicht an der Spitze angebrachte Elektrodenplatten erzeugt wird. Legt man als Ablenkspannung eine feste Spannung und einen konstanten Bruchteil der Anodenspannung an die Platten an, so bleibt auch bei Änderung der Anodenspannung derselbe Flächenbereich der Spitze auf das probe-hole ausgerichtet. Ein Problem besteht darin, daß durch die Ablenkung die Divergenz des Elektronenstrahls nicht geändert werden darf. Dies läßt sich mit geeigneter Geometrie der Ablenkelektroden erreichen^{53,54)}.

Drittens lassen sich verschiedene Flächenbereiche der Spitzenoberfläche auf das Loch im Leuchtschirm ausrichten, indem man sie an einer kardanischen Aufhängung befestigt³²⁾ (Abb. 4.13.). Diese Methode hat den Vorteil, daß das



Abb. 4.13. Kardanische Aufhängung der Spitze

elektrische Feld an der Oberfläche und damit die Divergenz des Elektronenstrahls nicht verändert wird. Von dieser Möglichkeit wurde im vorliegenden Fall Gebrauch gemacht. Die Halterung der Spitze ist um zwei senkrecht zueinander stehende Achsen, in deren Schnittpunkt sich die Spitze befindet, drehbar gelagert. Der Schnittpunkt der Drehachsen befindet sich auf der Analysatorachse. Die Drehung erfolgt mit Hilfe eines an einem Balg befestigten Stabes, der durch drei Stellschrauben von außen um einen Winkel von ca. 6° in jede Richtung geschwenkt werden kann. Wegen der bei der Übertragung dieser Schwenkung auf die Drehbewegung der kardanischen Aufhängung vorhandenen Übersetzung ist die Spitze um ca. 30° in jede Richtung drehbar, ohne daß sie die

Analysatorachse verläßt. Praktisch ist es nur sehr schwer möglich, die Spitze genau am Schnittpunkt der beiden Drehachsen der Aufhängung zu befestigen, so daß das Auflösungsvermögen nicht ganz konstant ist, sondern etwas von der Manipulatorposition abhängt.

4.2.1.d Elektrische Schaltung

Das Blockdiagramm in Abb. 4.14. zeigt die elektrische Schaltung des Energieanalysators. Die positive Hochspannung liefert ein Fluke 410 B Netzgerät. Die Anodenspannung wird an die gleichzeitig als Leuchtschirm dienende Anode mit dem zentralen probe-hole und an den durch Bedampfen mit SnO leitend gemachten Teil des Dewargefäßes angelegt. Hierdurch wird ein radiales Feld an der Spitze gewährleistet. Über einen Spannungsteiler wird ein experimentell als optimal ermittelter Bruchteil der Anodenspannung an die Fokussierelektrode angelegt. Anode, Fokussierelektrode und Abschirmung des Faraday-Bechers werden durch Scheibchen aus hochreinem Al_2O_3 (Degussit) gegeneinander isoliert.

Die Differenzspannung zwischen Emitter und Kollektor stammt von einem Sägezahn-generator. Der Kollektor befindet sich immer praktisch auf Erdpotential. Dies ist wichtig, damit nicht aufgrund des durch den Kollektorstroms I_C am Kollektorwiderstand erzeugten Spannungsabfalls ein so starkes elektrisches Feld am Kollektor auftritt, daß die Elektronen nicht mehr senkrecht auf ihn auftreffen. Da mit einem Gegenfeldanalysator die integrale Emitterstrom Kollektor-Emitter-Spannungskurve $I_C = f(U_{CE})$ gemessen wird, die eigentlich interessierende Größe jedoch die Ableitung dieser Kurve ist, wird diese durch elektronische Differentiation gewonnen. Hierzu wird U_{CE} mit einem sinusförmigen Wechselstromsignal von 484 Hz und 45 mV_{SS} moduliert und mit einem frequenz- und phasenempfindlichen Verstärker gemessen (lock-in Technik).

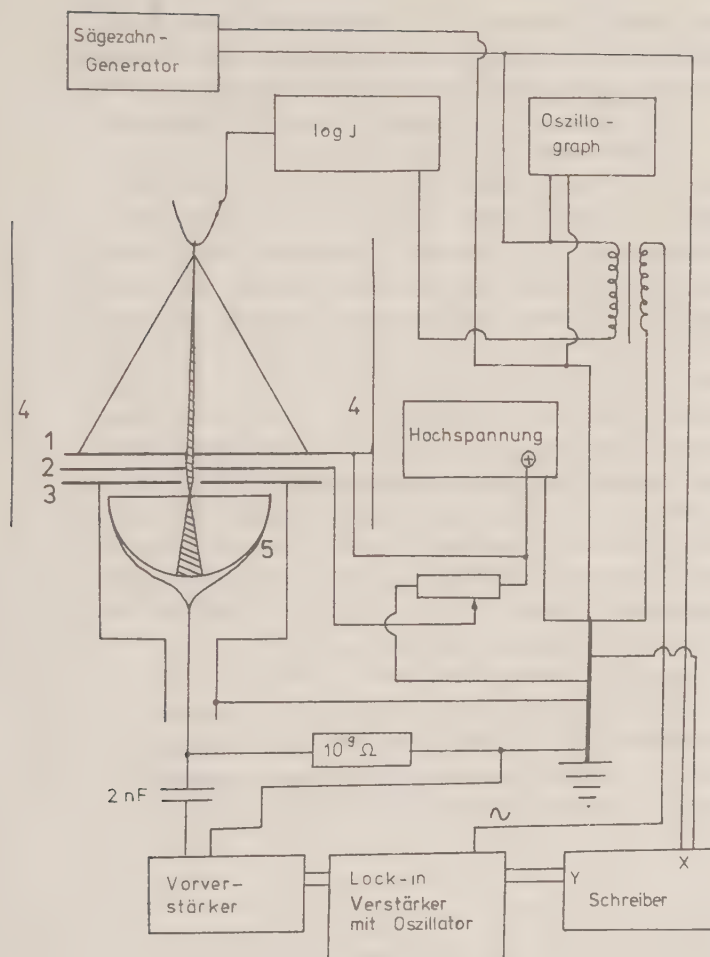


Abb. 4.14. Blockdiagramm der Schaltung für die Energieanalyse, 1=Anode und Leuchtschirm mit 1 mm Bohrung als probe-hole, 2=Fokussierelektrode mit 2 mm ϕ , 3=Abschirmung des Kollektors mit 4 mm ϕ , 4 ist eine durchsichtige und leitende SnO-Schicht, 5 ist der halbkugelförmige Kollektor, 2,3 und 5 sind vergoldet

Gleich- und Wechselstromanteil werden hinter dem Kollektor entkoppelt. Der Gleichstromanteil des Signals wird über einen ohmschen Widerstand zur Erde abgeleitet, der Wechselstromanteil über einen Kondensator an den Eingang des Vorverstärkers des Lock-in Verstärkers gelegt. Der Kollektorstromwiderstand R_C wurde mit $10^9 \Omega$ so gewählt, daß der Spannungsabfall 10 mV nicht übersteigt, d.h. der Kollektorgleichstrom ist nicht größer als 10^{-11} A. Der Wechselstromwiderstand des 2 pF Kondensators beträgt bei 484 Hz $1,6 \cdot 10^5 \Omega$, ist also viel kleiner als der ohmsche Widerstand. Der $10^9 \Omega$ Widerstand liegt parallel zum $100 M\Omega$ Eingangswiderstand des Vorverstärkers, der dadurch auf $0,9 \cdot 10^8 \Omega$ herabgesetzt wird. Da der Wechselstromanteil etwa 1% des Gleichstroms beträgt, also maximal 10^{-13} A, beträgt der Spannungsabfall am Eingangswiderstand nur etwa 10 μ V. Es werden also extrem hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit des Lock-in Verstärkers gestellt. Der verwendete Verstärker PAR 124 A konnte mit 500 nV Eingangsempfindlichkeit bei akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis betrieben werden. Dies entspricht einem probe-hole Gleichstrom von ca. $5 \cdot 10^{-13}$ A.

Durch das Signal-Rausch-Verhältnis wird der Energieabstand zum Fermi-niveau, bis zu dem eine Energieanalyse möglich ist, begrenzt. Bei der verwendeten Anordnung beträgt das Signal-Rausch-Verhältnis etwa 50:1. Die Bedingung

$$j'_{\max}(\epsilon)/j'(\epsilon) = 50$$

ist bei Raumtemperatur bei ca. 0,6 bis 0,7 eV unterhalb des Fermi-niveaus erfüllt, je nach Austrittsarbeit und angelegter Feldstärke. $j'_{\max}(\epsilon)$ ist das Maximum der Energieverteilung, das etwas unterhalb des Fermi-niveaus liegt (Gleichung (4.14)). Es ist also nur ein relativ schmaler Energiebereich mit einem Gegenfeldanalysator erfaßbar. Selbst eine kaum durchführbar erscheinende Verbesserung des

Signal-Rausch-Verhältnisses auf etwa 1000:1, wie von Gomer optimistisch angenommen ⁶²⁾, bringt nur eine Erweiterung des zugänglichen Energiebereichs auf ca. 1 eV, da die Tunnelwahrscheinlichkeit mit wachsendem Abstand zum Fermi-niveau exponentiell abnimmt.

Die Verwendung eines Elektronenvervielfachers ⁶³⁾ erhöht zwar die Empfindlichkeit des Analysators, d.h. auch sehr schwach emittierende Flächen können bei niedriger Gesamtemission untersucht werden, doch wird der für die Energieanalyse zugängliche Bereich nicht wesentlich vergrößert.

4.3 Auswertung und Ergebnisse

Ein unmittelbarer Vergleich der gemessenen Gesamtenergieverteilungen mit der nach Gleichung (4.13) berechneten ist nicht sinnvoll, da der Analysator selbst aufgrund seines begrenzten Auflösungsvermögens die Energieverteilungen verändert. Nimmt man an, daß der Analysator keine systematischen, sondern rein statistische Änderungen der zu messenden Energieverteilung verursacht, kann man ansetzen, daß der Einfluß des Analysators auf die Energieverteilung in einer Faltung mit der Gaußschen Verteilungsfunktion besteht. Die Halbwertsbreite der Gaußfunktion wird dann als Auflösungsvermögen des Analysators definiert.

$$j'_{\text{beob}}(\epsilon) = \int_{\epsilon'=-\infty}^{\epsilon'=\infty} F(\epsilon, \epsilon') j'(\epsilon') d\epsilon' \quad (4.28)$$

wobei

$$F(\epsilon, \epsilon') = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-(\epsilon - \epsilon')^2 / 2 \sigma^2 \right] \quad (4.29)$$

ist. Der Zusammenhang zwischen der Streuung σ und der Halbwertsbreite $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ lautet

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = 2,355 \sigma \quad (4.30)$$

Hieraus erhält man

$$j'_{\text{beob}}(\xi) = \frac{J_0 0,934}{d \Delta E_{\frac{1}{2}}} \int_{\xi' = -\infty}^{\xi' = \infty} \frac{\exp \left[-(\xi - \xi')^2 2,773 / (\Delta E_{\frac{1}{2}})^2 \right] \exp \xi' / d}{\exp(\xi' / kT) + 1} d\xi' \quad (4.31)$$

Dieses Integral ist nur für 0 K geschlossen lösbar. Es muß für höhere Temperaturen numerisch berechnet werden.

Diese Berechnung wurde nach der Simpsonschen Näherungsmethode mit einer Digitalrechenanlage durchgeführt. Die Werte von $j'_{\text{beob}}(\xi)$ wurden von $\xi' = 0,200$ eV bis $\xi' = -0,800$ eV in Schritten von 10 meV berechnet. Wegen rascher Konvergenz des Integrals (4.31) konnten für ξ' statt $\pm \infty$ die Grenzen 0,260 eV und -1.100 eV eingesetzt werden. Dieses Intervall wurde für die numerische Berechnung in 999 Teilintervalle zerlegt.

Die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen elektrischer Feldstärke F und angelegter Spannung (Gleichung (3.5)) erfolgte durch Aufnahme der Fowler-Nordheim Kurve und Auswertung nach Gleichung (3.7), da die Austrittsarbeit bekannt war. Bei Kenntnis der Feldstärke und Austrittsarbeit kann man die theoretische Energieverteilungskurve für das freie Elektronengas unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögen berechnen. Durch Vergleich mit der gemessenen Kurve läßt sich dann das in Gleichung (4.23) definierte $R(\xi)$ bestimmen.

In Abb. 4.15. ist der berechnete Einfluß des Auflösungsvermögen auf die Gesamtenergieverteilungskurve sowie der Einfluß der Feldstärke aufgetragen. Das Maximum der Energieverteilung beim Auflösungsvermögen 0 eV wurde willkürlich 1 gesetzt.

Young und Kuyatt haben gezeigt ⁶⁴⁾, daß man aus dem

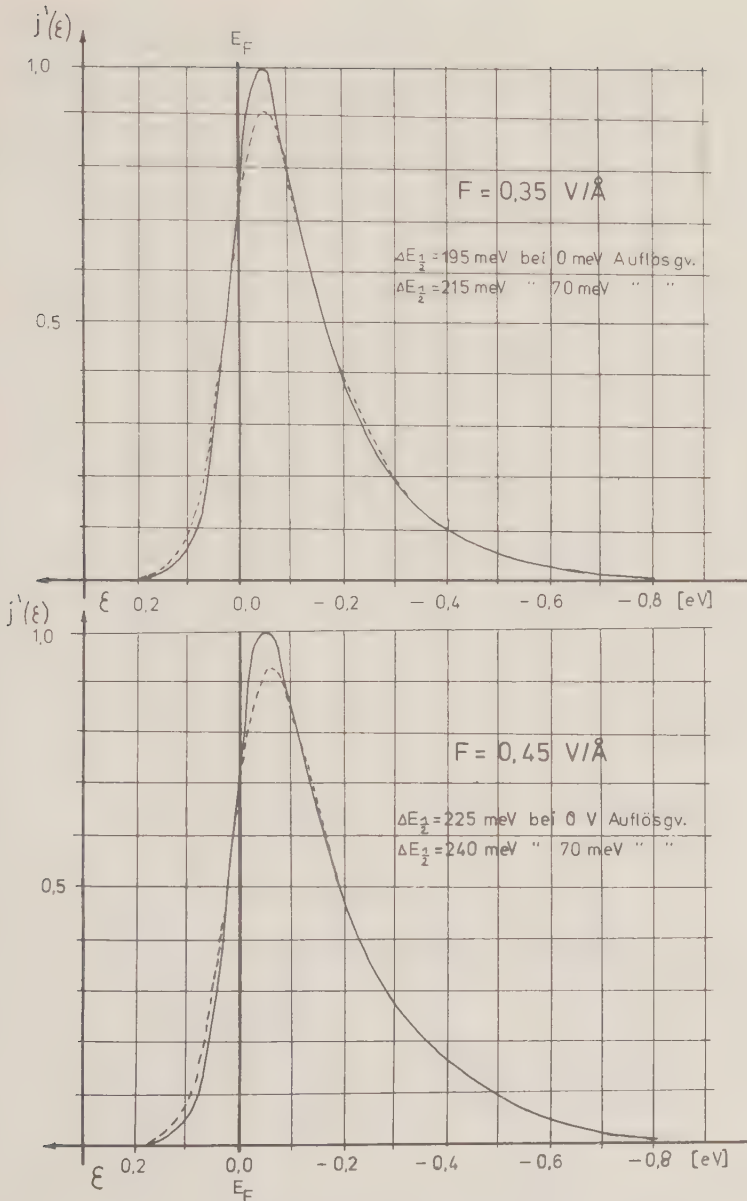


Abb. 4.15. Mit dem Modell des freien Elektronengases berechnete Gesamtenergieverteilungen für $\phi = 5,4 \text{ eV}$.
 — ideales Verhalten des Analysators
 ---- für ein Auflösungsvermögen von 70 meV

Energieintervall, in dem der Anstieg der Energieverteilungskurve am Fermi-niveau von 10% auf 90% des Maximalwertes erfolgt, das Auflösungsvermögen bestimmen kann. Bei 300 K soll der Anstieg innerhalb von ca. 110 bis 120 meV erfolgen, wenn der Analysator ein Auflösungsvermögen von ca. 50 meV hat. Dieser Wert sollte mit einem van Oostrom Analysator bei optimaler Justierung erreichbar sein.

Eine exakte experimentelle Bestimmung des Auflösungsvermögens nach dem Young-Kuyatt Kriterium erfordert eine Spitzentemperatur von 78 K oder tiefer, da erst bei diesen Temperaturen der Anstieg der Energieverteilungskurve an der Fermikante nicht durch die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion, sondern im wesentlichen durch das Auflösungsvermögen des Analysators bestimmt wird. Messungen bei tiefer Temperatur wurden mit dem hier beschriebenen Analysator noch nicht durchgeführt. Bei Zimmertemperatur läßt sich das Auflösungsvermögen abschätzen, indem man die Halbwertsbreite unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens berechnet und diese mit der Halbwertsbreite gemessener Energieverteilungskurven vergleicht. Der Anstieg am Fermi-niveau ist bei Zimmertemperatur nur wenig von der Auflösung abhängig.

Um die Funktionsfähigkeit des selbstgebauten Energieanalysators zu prüfen, wurde zuerst eine Wolframspitze eingebaut, da die Feldelektronenenergieverteilungen für Wolfram aus der Literatur bekannt sind ^{72, 74, 63}). Zunächst wurde das Verhältnis der Anodenspannung zur Fokussierelektrodenspannung ermittelt, bei dem die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilung am kleinsten war, und der Anstieg der Energieverteilungskurve am Fermi-niveau am raschesten erfolgte (Abb. 4.16.). Der so ermittelte Wert wurde bei allen weiteren Messungen verwendet.

Die gemessenen Gesamtenergieverteilungen für Wolfram hatten bei Emission aus den stark emittierenden (012) und

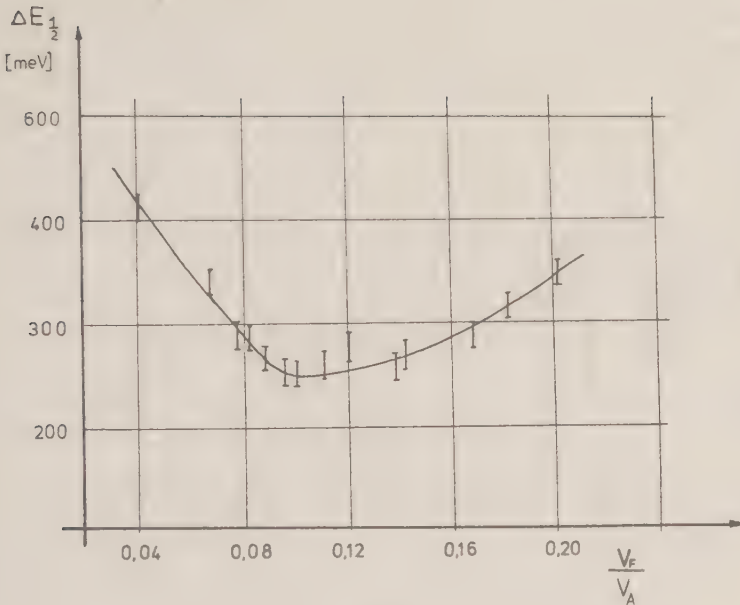


Abb. 4.16. Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Gesamtenergieverteilung der Wolfram (111) Fläche vom Verhältnis der Fokussierelektrodenspannung V_F zur Anodenspannung V_A ; gemessen bei 300 K.

(111) Regionen die für das freie Elektronengas berechnete Form. Der ermittelte Anstieg am Fermi-niveau und die gefundene Halbwertsbreite stimmen mit den berechneten Werten gut überein (Abb. 4.17.). Das Auflösungsvermögen des Analysators beträgt demnach 60 bis 70 meV. Dieser Wert ist etwas schlechter als der optimal mögliche, was auf kleine Unebenheiten in der Kollektoroberfläche zurückgeführt wird.

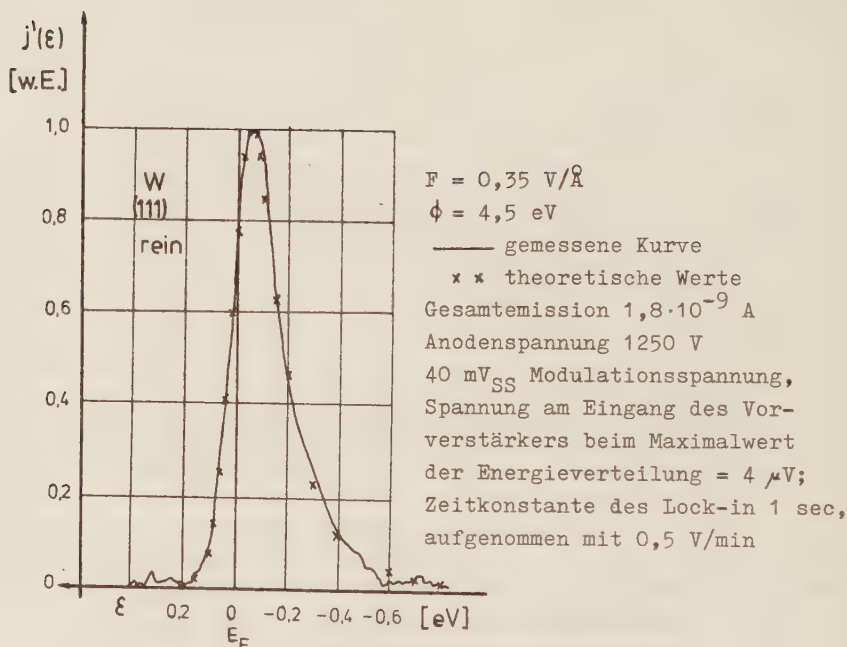


Abb. 4.17. Gemessene Gesamtenergieverteilung für Wolfram bei Emission aus der (111) Fläche im Vergleich zur Theorie; die theoretische Energieverteilung wurde mit dem Modell des freien Elektronengases für ein Auflösungsvermögen des Analysators von 60 meV berechnet.

Messungen mit Iridiumspitzen wurden für die (111) und die (110) Fläche durchgeführt. Da die (111) Fläche diejenige Iridiumfläche mit der höchsten Austrittsarbeit ist, waren hierbei die Versuche besonders schwierig. Sie gelangen nur mit einer Spitze in (111) Orientierung, da bei der gewöhnlich vorliegenden (001) orientierten Spitze die (111) Fläche zu weit entfernt vom Projektionszentrum liegt, und die Ausrichtung auf das probe-hole nicht mehr möglich ist. Außerdem wäre wegen der Abnahme der elektrischen Feldstärke vom Zentrum der Spitze zum Schenkel hin ein extrem hoher Gesamtmissionsstrom erforderlich gewesen, der leicht zur Zerstörung der Spitze geführt hätte.

Die von der Iridium (111) Fläche erhaltene Gesamtenergieverteilung und mit einem Auflösungsvermögen von 60 meV nach Gleichung (4.31) berechnete Werte, sowie der nach Gleichung (4.23) bestimmte Quotient hieraus sind in Abb. 4.18. dargestellt. Es ist eine deutliche Abweichung von der Energieverteilung, wie sie für das Modell des freien Elektronengases berechnet werden kann, zu beobachten. Dies stimmt mit Ergebnissen überein, die Dionne und Rhodin ⁴³⁾ gewonnen haben.

Die gemessene Gesamtenergieverteilung der Ir (110) Fläche ist in Abb. 4.19.a zu sehen. Außerdem sind mit einem Auflösungsvermögen von 60 meV berechnete Werte (für das Modell des freien Elektronengases) aufgetragen worden. Es besteht sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen Kurve und nach dem Modell des freien Elektronengases zu erwartenden Werten.

Die Unterschiede in den Energieverteilungen der beiden reinen Iridiumflächen können mit Hilfe der Bandstruktur des Iridium gedeutet werden. In Abb. 4.20. sind von Smith ⁶⁵⁾ unter Berücksichtigung relativistischer Effekte berechnete Bandstrukturen für Iridium in (111) Richtung und (110) Richtung dargestellt. In (111) Richtung

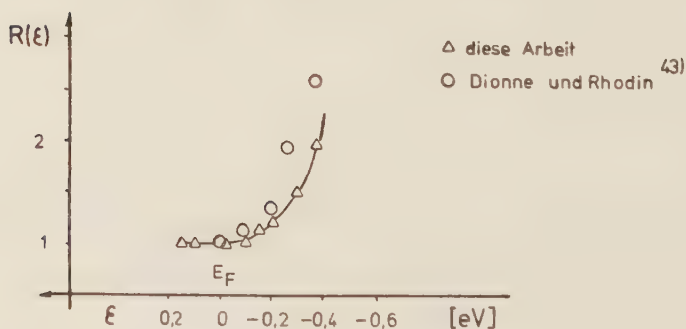
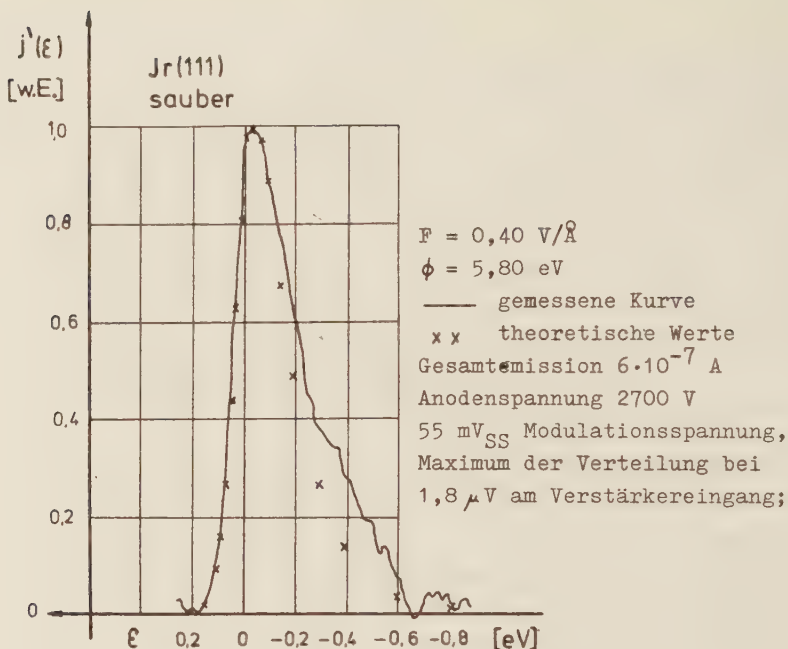


Abb. 4.18. Gemessene Energieverteilung einer Ir (111) Fläche, und die Abweichung von der nach der Theorie des freien Elektronengases berechneten Energieverteilung.

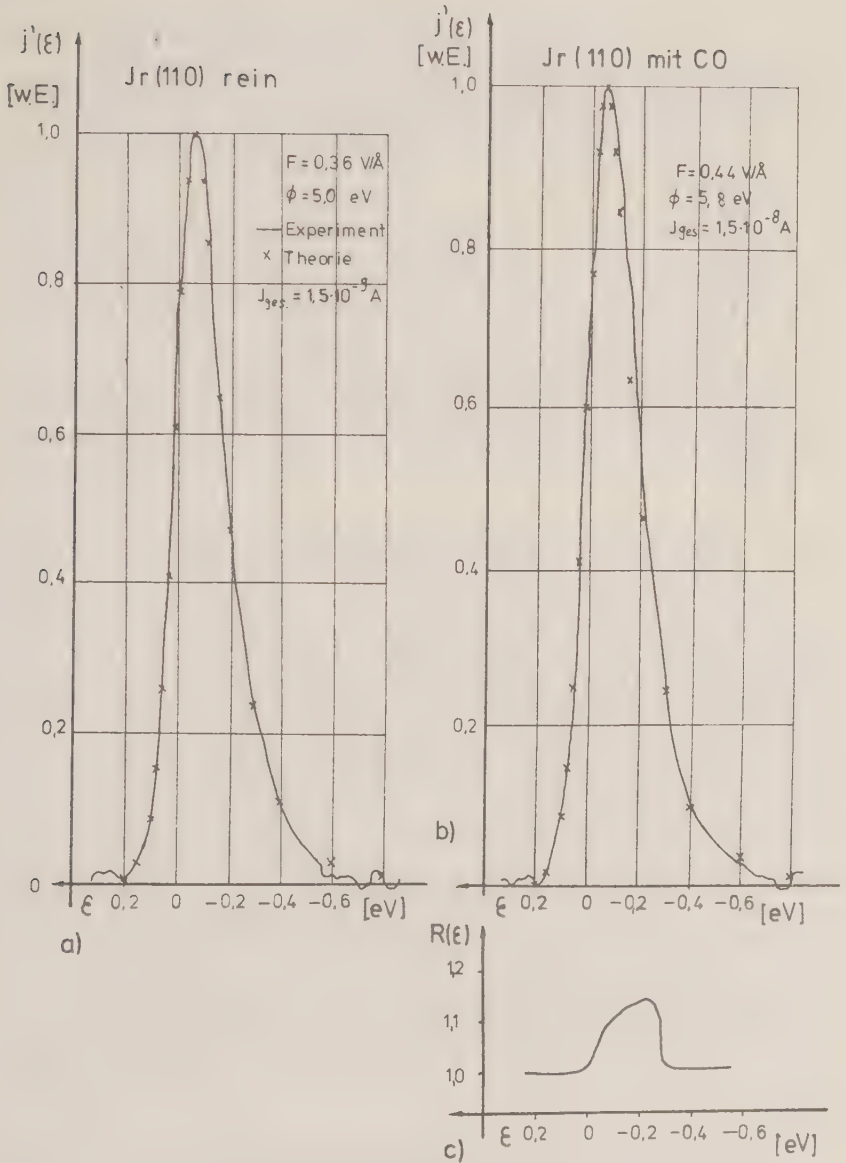


Abb. 4.19.a-c Gesamtenergieverteilungen für die reine und mit CO belegte Ir (110) Fläche und Vergleich mit theoretischen Werten

sind zwei Bänder vorhanden, die in der Nähe des Fermi-niveaus relativ geringe Steigung haben. Der flache Verlauf hat eine hohe Zustandsdichte zur Folge, da die Steigung umgekehrt proportional zur Zustandsdichte ist.

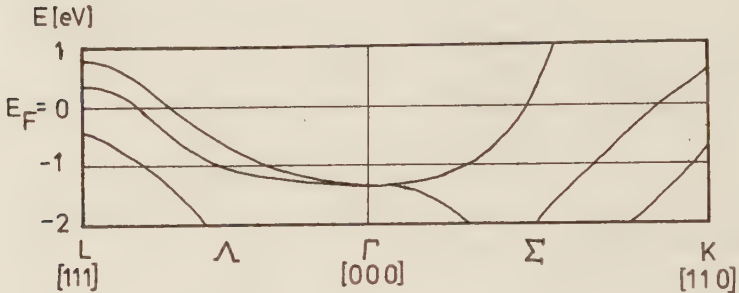


Abb. 4.20. Bandstruktur des Iridium in verschiedene Richtungen ⁶⁵⁾

Flacher Verlauf eines Bandes bedeutet außerdem, daß die Elektronen ausgeprägten d-Charakter haben. Es ist also in der (111) Richtung unmittelbar am Fermi-niveau eine sehr hohe Zustandsdichte an d-Elektronen vorhanden. Etwas weiter unterhalb des Fermi-niveaus befindet sich ein drittes Band, das im wesentlichen s-Charakter aufweist. Die erhöhte Emission etwas unterhalb des Fermi-niveaus in (111) Richtung wird nun darauf zurückgeführt, daß zusätzlich zu den unmittelbar am Fermi-niveau vorhandenen d-Elektronen jetzt auch s-Elektronen einen Beitrag zum Emissionsstrom liefern. Wegen der wesentlich höheren Tunnelwahrscheinlichkeit der s-Elektronen gegenüber der für d-Elektronen machen sich die s-Elektronen trotz der relativ geringen Zustandsdichte in der Energieverteilung bemerkbar.

In (110) Richtung verlaufen die Bänder dagegen in der Nähe des Fermi-niveaus mit ziemlich großer Steigung; es

handelt sich folglich um Bänder mit s-Charakter, von denen die feldemittierten Elektronen stammen. Da sich s-Elektronen praktisch wie freie Elektronen verhalten, ist die Übereinstimmung zwischen der gemessenen Energieverteilung und der für das freie Elektronengas berechneten verständlich.

Leider konnte das Verhalten der Energieverteilung bei Adsorption von CO nur für die (110) und nicht für die (111) Fläche untersucht werden. Bei der (111) Fläche wäre wegen der bei der Adsorption von CO auftretenden Erhöhung der Austrittsarbeit eine so hohe Anodenspannung erforderlich gewesen, daß die Isolierung des Analysators durchgeschlagen wäre.

Die Iridium (110) Fläche mit ihrer relativ niedrigen Austrittsarbeit von 5,0 eV war für die Beobachtung des Verhaltens besser geeignet. Die gemessene Energieverteilung bei Sättigungsadsorption von CO auf der Ir (110) Fläche ist in Abb. 4.19.b zu sehen. Den daraus berechneten Verlauf von $R(\epsilon)$ zeigt Abb. 4.19.c. Dicht unterhalb des Fermi-niveaus ist eine erhöhte Emission zu beobachten. Nach Berechnungen von Doyen⁷⁵⁾ befindet sich bei auf Übergangsmetallen adsorbiertem CO innerhalb dieses Energiebereichs ein elektronisches Niveau, durch das Resonanztunnelung möglich sein sollte. Das theoretische Energieniveau-Diagramm für auf Übergangsmetallen adsorbiertes CO ist in Abb. 4.21. wiedergegeben. Die tiefliegenden Zustände wurden z. Bsp. an Ni und Pd mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie verifiziert^{76,77)}, während eine eindeutige Identifizierung des dicht unterhalb des Fermi-niveaus liegenden Niveaus mit dieser Methode bisher noch nicht gelungen ist.

Die beobachtete Energieverteilung ist mit Hilfe dieses Modells zu verstehen. Es ist allerdings einzugestehen, daß im vorliegenden Fall die Abweichungen in der experimentell

ermittelten Energieverteilung ziemlich gering sind, andererseits aber systematisch auftreten. Ein ähnliches Verhalten der Gesamtenergieverteilung haben Young und Gomer ⁶²⁾ bei der Adsorption von CO auf Wolfram gefunden, wodurch die hier vorgeschlagene Interpretation eine zusätzliche Stütze erfährt.

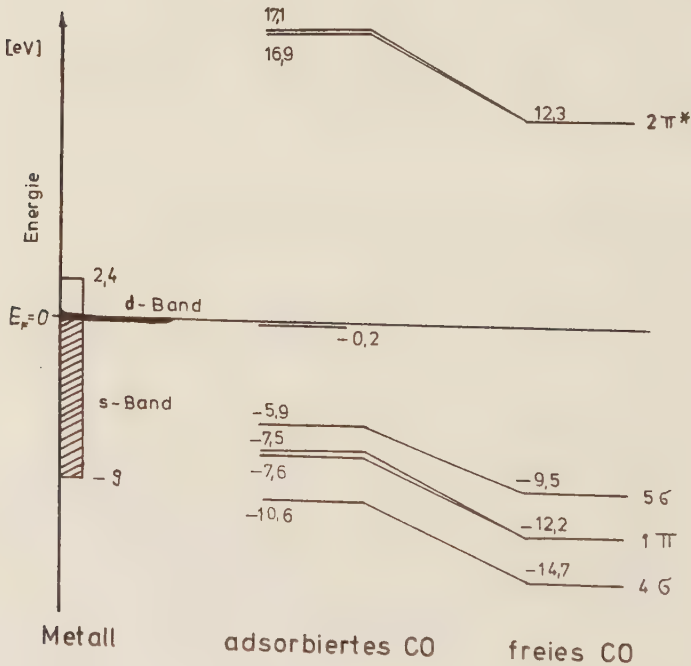


Abb. 4.21. Lage der elektronischen Niveaus für freies und adsorbiertes CO (Zahlenwerte für CO/Ni)⁷⁵⁾

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Bau einer Apparatur beschrieben, mit der Feldelektronenmikroskopie und Feldionenmikroskopie betrieben werden können. Außerdem ist damit die Registrierung von Strom-Spannungs-Kennlinien bei Feldemission und die Energieanalyse feldemittierter Elektronen möglich. Durch eine Reihe von Meßergebnissen an Iridiumoberflächen wird die Funktionsfähigkeit der Apparatur unter Beweis gestellt.

Mit dem Feldionenmikroskop wurden zahlreiche Aufnahmen von Iridiumspitzen erhalten, die atomare Details der Oberfläche erkennen lassen. Es gelang Bilder von Spitzen in (001) und (111) Orientierung aufzunehmen. Wegen der guten Bildqualität war eine Indizierung der verschiedenen Flächen unschwer möglich. Es wurde gezeigt, daß die niedrig indizierten Flächen auf Kosten der hoch indizierten wachsen, wenn die Spitze so stark erwärmt wird, daß Oberflächendiffusion stattfinden kann. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, welche Iridiumflächen die thermisch stabilsten sind, was bei der Auswahl von Flächen für die Untersuchung an Einkristallen von Bedeutung ist. Es wurde gefunden, daß für Iridium die $\{111\}$, $\{100\}$ und $\{110\}$, sowie weniger deutlich ausgeprägt die $\{113\}$ und $\{133\}$ Flächen thermisch am stabilsten sind und die kleinste freie Energie haben. Dieses Ergebnis ist vom theoretischen Standpunkt aus verständlich, denn es handelt sich dabei um diejenigen Flächen, die am dichtesten gepackt sind.

Veränderungen von Oberflächeneigenschaften bei der Adsorption von Gasen lassen sich mittels Feldelektronenemission untersuchen. Es wurden in diesem Zusammenhang im wesentlichen Experimente zur Adsorption von CO auf Iridium vorgenommen. Dabei war es für die praktische Durchführung der Messungen vorteilhaft, daß auf einer einzigen Iridiumspitze gleichzeitig mehrere der stabilen Flächen vorhan-

den waren, und so das Adsorptionsverhalten für verschiedene Flächen untersucht werden konnte. Es wurden für die Adsorption von CO Werte für die Änderung der Austrittsarbeit gefunden, die zwischen 0,55 eV für die {210} Regionen und 1,15 eV für die {111} Flächen lagen. Die Größe der Flächen bei diesen Untersuchungen, d.h. bei Registrierung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Feldemission, wurde durch Auswertung der I-U-Kennlinien ermittelt. Die Flächen bestanden aus nur einigen hundert Atomen. Es wurden dementsprechend hohe Anforderungen an Meßtechnik und Reinheit gestellt.

Die Aktivierungsenergie der Desorption von auf Iridium adsorbiertem CO wurde durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms zu ca. 33,5 kcal/Mol bestimmt. Für Wasserstoff wurde ein Wert von ca. 23 kcal/Mol gefunden.

Energieverteilungen der feldemittierten Elektronen wurden mit einem Gegenfeldanalysator für die reinen {111} und {110} Flächen gemessen. Ein Vergleich der gemessenen Kurven mit Werten, die nach dem Modell des freien Elektronengases berechnet wurden, zeigt für die (110) Fläche sehr gute Übereinstimmung. Für die Ir (111) Fläche wurde dagegen ein vom Modell des freien Elektronengases abweichendes Verhalten gefunden.

Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment läßt sich mit Hilfe der Bandstruktur des Ir für die beiden verschiedenen Emissionsrichtungen deuten. In [110] Richtung emittierte Elektronen haben vorwiegend s-Charakter und verhalten sich daher praktisch wie ein freies Elektronengas. In [111] Richtung befinden sich dagegen im Leitungsband unmittelbar am Fermi-niveau Elektronen mit dominierendem d-Charakter. Das s-Band endet etwas unterhalb des Fermi-niveaus. Der Feldemissionsstrom besteht also aus s- und d-Elektronen, worauf der Unterschied zwischen Theo-

rie und Experimenten zurückzuführen ist.

Die Energieverteilung nach Adsorption von CO wurde für die (110) Fläche gemessen. Es besteht eine kleine Abweichung zwischen mit dem Modell des freien Elektronengases berechneten Werten und der Meßkurve. Dieser Befund kann unter Heranziehung eines theoretischen Modells für die Chemisorption von CO auf Übergangsmetallen interpretiert werden. Danach sollte sich unterhalb des Fermi-niveaus ein Chemisorptionszustand befinden, der bei der Feldemission einen Resonanz-Tunneleffekt ermöglicht und damit eine Erhöhung der Stromdichte verursacht.

6. Literaturverzeichnis

- 1) R.H. Fowler and L.W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. Lond. A119, 173 (1928)
- 2) R.K. Dahlstrom, K.V. Mackenzic and J.E. Henderson, Phys. Rev. 48, 484 (1935)
- 3) E.W. Müller, Z. Phys. 106, 541 (1937)
- 4) E.W. Müller, Z. Phys. 136, 131 (1951)
- 5) J.R. Oppenheimer, Phys. Rev. 31, 67 (1928)
- 6) S. Flügge, Rechenmethoden der Quantentheorie (Springer, Berlin, 1965)
- 7) E.W. Müller and T.T. Tsong, Field Ion Microscopy (Elsevier, New York, 1969)
- 8) L. Whalley, B.J. Davis and R.L. Moss, Trans. Faraday Soc. 66, 3143 (1970)
- 9) E.W. Müller, Z. Phys. 156, 399 (1959)
- 10) E.W. Müller and K. Bahadur, Phys. Rev. 102, 624 (1956)
- 11) Y.C. Chen and D.N. Seidman, Surf. Sci. 26, 61 (1971)
- 12) D.G. Brandon, Surf. Sci. 3, 1 (1965)
- 13) S.S. Brenner and J.T. McKinney, Appl. Phys. Letters 13, 29 (1968)
- 14) J.K. Mackenzie, A.J.W. Moore and J.T. Nicholas, J. Phys. Chem. Solids 23, 185 (1962)
- 15) E.W. Müller, Surf. Sci. 2, 484 (1964)
- 16) E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse (Verlag Chemie, Weinheim, 1972)
- 17) S.S. Brenner, Surf. Sci. 2, 496 (1964)
- 18) J.W. Gadzuk and E.W. Plummer, Phys. Rev. B3, 2115 (1971)
- 19) H. Good und E.W. Müller, Handbuch der Physik, Herausgeber S. Flügge (Springer, Berlin, 1956), S. 176
- 20) A. van Oostrom, Philips Res. Rep. Suppl. 1, (1966)
- 21) R. Gomer, Field Emission and Field Ionization (Harvard U.P., Cambridge, Mass., 1961)
- 22) D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964)
- 23) K. Christmann and G. Ertl, Z. Naturf. 28a, 1144 (1973)
 - a) A. Plagge, Dissertation (in Vorbereitung), Universität München

- 24) M.A. Fortes and R. Ralph, Proc. Roy. Soc. A307,
431 (1968) ✓
- 25) M. Pichaud, A. Müller and M. Drechsler, Surf. Sci. 26,
14 (1971)
- 26) J.R. Arthur and R.S.Hansen, J. Chem. Phys. 36,
2062 (1962)
- 27) B.E.Nieuwenhuys, D.Th. Meijer and W.M.H. Sachtler,
Surf. Sci. 40, 125 (1973)
- 28) W. Strayer, M. Mackie and W.Swanson, Surf. Sci. 34,
225 (1973)
- 29) R. Klein and J. Little, Surf. Sci. 2, 167 (1964)
- 30) R. Klein and L. Leder, J. Chem. Phys. 38, 1866 (1963)
- 31) R. Klein, Surf. Sci. 20, 1 (1970)
- 32) T. Engel and R. Gomer, J. Chem. Phys. 50, 2428 (1969)
- 33) K. Christmann, O. Schober and G.Ertl, J. Chem. Phys. 60,
4719 (1974)
a) K.Christmann, persönliche Mitteilung
- 34) Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular Theory of Gases
and Liquids (John Wiley, New York, 1954)
- 35) E.W. Müller, Z. Phys. 102, 734 (1936)
- 36) R.D.Young and E.W. Müller, Phys. Rev. 113, 115 (1959)
- 37) R.D.Young, Phys. Rev. 113, 110 (1959)
- 38) R.Stratton, Phys. Rev. 135, A794 (1964)
- 39) J.W. Gadzuk, Phys. Rev. 182, 416 (1969)
- 40) B. Politzer and P.H. Cutler, Surf. Sci. 22, 277 (1970)
- 41) B. Politzer and P.H. Cutler, Phys. Rev. Lett. 28,
1330 (1972)
- 42) H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 150, 495 (1966)
- 43) N.J. Dionne and T.N. Rhodin, Phys. Rev. Lett. 32,
1311 (1974)
- 44) E.W. Plummer and J.W. Gadzuk, Phys. Rev. Lett. 25,
1493 (1970)
- 45) D.R. Penn and E.W. Plummer. Phys. Rev. B9, 1216 (1974)
- 46) C.E. Kuyatt and E.W. Plummer, Rev. Sci. Instr. 43,
108 (1972)
- 47) L.W. Swanson and L.C. Crouser, Phys. Rev. Lett. 19,
1174 (1967)

- 48) B.F. Lewis and T.E. Fischer, Surf. Sci. 41, 371 (1974)
- 49) A.M. Russel, Rev. Sci. Instr. 33, 1324 (1962)
- 50) W.B. Shepherd and W.T. Peria, Surf. Sci. 38,
461 (1973)
- 51) C.B. Duke and M.E. Alferieff, J. Chem. Phys. 46,
923 (1967)
- 52) J.W. Gadzuk, Phys. Rev. B5, 2110 (1970)
- 53) E.W. Plummer and R.D. Young, Phys. Rev. B1, 2088 (1970)
- 54) E.W. Plummer, J.W. Gadzuk and R.D. Young, Solid State
Commun. 7, 487 (1969)
- 55) D.R. Penn, Phys. Rev. B9, 844 (1974)
- 56) D. Penn, R. Gomer and M.H. Cohen, Phys. Rev. B5,
768 (1972)
D. Penn, R. Gomer and M.H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 27,
26 (1971)
- 57) D.J. Flood, J. Chem. Phys. 52, 1355 (1970)
- 58) E.W. Plummer and A.E. Bell, J. Vac. Sci. Technol. 9,
583 (1972)
- 59) L.W. Swanson and L.C. Crouser, Surf. Sci. 23, 1 (1970)
- 60) W. Schütt, H. Köster und G. Zuther, Surf. Sci. 45,
163 (1974)
- 61) J.A. Simpson, Rev. Sci. Instr. 32, 1283 (1961)
- 62) P.L. Young and R. Gomer, J. Chem. Phys. 61, 4955 (1974)
- 63) C.J. Workowski and J.J. Czyzewski, Acta. Phys. Polon.
A39, 523 (1971)
- 64) R.D. Young and C.E. Kuyatt, Rev. Sci. Instr. 39,
1477 (1968)
- 65) Neville V. Smith, Phys. Rev. B9, 1365 (1974)
- 66) P.J. Birdseye and D.A. Smith, Surf. Sci. 23, 198 (1970)
- 67) H.-F. Kempin, Diplomarbeit, TU Hannover (1972)
- 68) S. Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals
(North Holland P.C., Amsterdam, 1961)
- 69) G. Regenfuß, Z. Physik 269, 259 (1974)
- 70) H. Conrad, G. Ertl and E.E. Latta, Surf. Sci. 41,
435 (1974)
- 71) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl and M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974)

- 72) J.W. Gadzuk and E.W. Plümmer, Rev. Mod. Phys. 45,
487 (1973)
- 73) L.W. Swanson and A.E. Bell, Adv. Electron. Phys. 32,
193 (1973)
- 74) L.W. Swanson and L.C. Crouser, Phys. Rev. 163,
622 (1967)
- 75) G. Doyen, Dissertation, Universität München (1975)
- 76) D.E. Eastman and J.K. Cashion, Phys. Rev. Let. 27,
1520 (1971)
- 77) J. Küppers, H. Conrad, G. Ertl and E.E. Latta,
Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 225 (1974)

7. Anhang

Wertetabelle der Funktionen $f(y)$, $t(y)$ und $s(y)$

y	$f(y)$	$t(y)$	$s(y)$
0	1,0000	1,0000	1,0000
0,05	0,9948	1,0011	0,9995
0,1	0,9817	1,0036	0,9981
0,15	0,9622	1,0070	0,9958
0,2	0,9370	1,0111	0,9926
0,25	0,9068	1,0157	0,9885
0,3	0,8718	1,0207	0,9835
0,35	0,8323	1,0262	0,9777
0,4	0,7888	1,0319	0,9711
0,45	0,7413	1,0378	0,9637
0,5	0,6900	1,0439	0,9554
0,55	0,6351	1,0502	0,9464
0,6	0,5768	1,0565	0,9366
0,65	0,5152	1,0631	0,9261
0,7	0,4504	1,0697	0,9149
0,75	0,3825	1,0765	0,9030
0,8	0,3117	1,0832	0,8903
0,85	0,2379	1,0900	0,8770
0,9	0,1613	1,0969	0,8630
0,95	0,0820	1,1037	0,8483
1	0	1,1107	0,8330

Lebenslauf

14. November 1943	geboren in Hahnenklee (Harz) als Sohn des Arbeiters Hans Kempin und seiner Frau Gertrud, geb. Koch
1950 - 1954	Grundschule in Hessisch-Oldendorf bei Hannover
1954 -1957	Mittelschule in Hess.-Oldendorf
1957 - März 1961	Mittelschule in Hannover
1961 - September 1963	Berufsausbildung zum Chemotechniker an der Chemieschule in Hannover
Oktober/November 1963	Wehrdienst
November 1963 - März 64	Berufstätigkeit als Chemotechniker im Zentralen Forschungslabor der Kali-Chemie AG in Hannover
April 1964 - März 1966	Tätigkeit im Farbenlabor der Firma Günther Wagner, Pelikan-Werke, in Hannover
1964 - 1967	Abendgymnasium in Hannover
24. Februar 1967	Abitur am Abendgymnasium in Hannover
April 1967	Immatrikulation an der Technischen Universität Hannover, Fachrichtung Physik
Oktober 1969	Diplom-Vorexamen an der TU Hannover
21. Juli 1972	Diplom-Hauptexamen an der TU Hannover
September 1972	Beginn der Arbeit zu der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Hannover
August 1973	Fortsetzung der Arbeit am Physikalisch -Chemischen Institut der Universität München

